
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1802R022 - Informatika a logistika

Experimentální studium a modelování neutralizačních procesů

Experimental Study and Modelling of Neutralization Processes

Bakalářská práce

Autor:	Karel Podrazil
Vedoucí práce:	Ing. Bc. Štěpánka Klímková
Konzultant:	Mgr. Hana Baarová

V Liberci 29. 5. 2009

!!!!Originální zadání vložit místo této strany!!!!

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom(a) toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Předem uvedení samotné práce bych rád poděkoval každému, kdo mi jakýmkoliv způsobem pomohl, nebo poradil s byt' sebe jednodušším problémem, na který jsem při řešení a psaní mé bakalářské práce narazil. Také bych rád poděkoval všem, kteří mě k dokončení této práce motivovali, věřili mi a podporovali mou snahu. Z těchto lidí patří největší část mého vděku vedoucí práce Ing. Bc. Štěpánce Klímkové, která v sobě spojila veškerou jmenovanou podporu a měla se mnou trpělivost.

Také děkuji konzultantce práce Mgr. Haně Baarové a kamarádovi Bc. Vratislavu Žabkovi za pomoc při pochopení funkcionality programu The Geochemist's Workbench.

Anotace

Tato práce si vzala za cíl studium neutralizačních procesů a problematiku s nimi spojenou. Neutralizace probíhaly v roztocích kyselin (kyseliny sírová, chlorovodíková a dusičná) za použití páru bazických roztoků (roztoky hydroxidu sodného a hydroxidu vápenatého) a nanočástic nulamocného železa (nZVI). Úkolem práce bylo sledovat průběh reakcí a změn probíhajících v roztocích.

Neutralizační procesy byly nejprve namodelovány v programu The Geochemist's Workbench. Poté se realizovaly samotné laboratorní pokusy a měření. Závěrem bylo provedeno vyhodnocení výsledků modelovací a experimentální části, jejich vzájemné srovnání a také vzájemné srovnání jednotlivých neutralizačních činidel a roztoků kyselin.

Sledovanými ukazateli změn v roztocích a průběhů reakcí byly veličiny pH a ORP (oxidačně-redukční potenciál) při ustálení chemické rovnováhy.

Klíčová slova: Neutralizace, nZVI, The Geochemist's Workbench, modelování, experimenty, kyselé důlní vody

Annotation

Objective of this work was to study neutralization processes, concretely neutralization of sulphuric acid, nitric acid and hydrochloric acid. Sodium hydroxide, calcium hydroxide and nanoscale zero valent iron (nZVI) were used as the neutralization agents. Principal aim of this work was to monitor reaction processes and changes in the solutions.

Neutralization processes were simulated in The Geochemist's Workbench program at first. The laboratory experiments and measurements had been done afterwards. Finally the results of the simulation and experiments were evaluated and confronted each other. The attributes of acid solutions and hydroxides with nZVI during neutralization were also compared.

During the neutralization processes the pH and ORP changes were monitored.

Key words: Neutralization, nZVI, The Geochemist's Workbench, modeling, experiments, acid mine water

Obsah

Prohlášení	3
Poděkování	4
Anotace	5
Obsah	6
Seznam obrázků	8
Seznam tabulek	9
Seznam zkratk	10
Úvod	11
1. Teoretický rozbor	13
1.1. Neutralizace	13
1.1.1. Chemické rovnováhy v roztocích	13
1.1.1.1. Protolytické rovnováhy	14
1.1.1.2. Srážecí rovnováhy	16
1.1.1.3. Oxidačně-redukční rovnováhy	16
1.1.2. Hodnota pH	17
1.1.3. Slabé a silné kyseliny a zásady	17
1.1.4. Hodnota ORP	18
1.2. Modelování	18
1.2.1. GWB	19
1.2.2. React a Gtplot	19
1.2.3. Postupy modelování v GWB	20
1.3. Nanočástice nulamocného železa	23
1.4. Lokalita Stráže pod Ralskem	24
2. Modelování v GWB	25
2.1. Modelování vsádkových experimentů	25
2.1.1. Příprava vzorků	26
2.1.1.1. Příprava vzorků kyselin	26
2.1.2. Neutralizace roztoky hydroxidů	27
2.1.2.1. Způsob modelování neutralizací	27
2.1.3. Neutralizace železem	28
2.1.3.1. Způsob modelování neutralizací	28
2.2. Modelování titračních experimentů	29
2.2.1. Příprava vzorků	29
2.2.2. Titrace roztoky hydroxidů	29
3. Laboratorní experimenty	31
3.1. Použité chemikálie	31
3.2. Použitá výbava	32
3.3. Instrumentace	33

3.3.1. Příprava zásobních roztoků	33
3.3.1.1. Příprava kyselých roztoků	33
3.3.1.2. Příprava bazických roztoků	34
3.3.1.3. Příprava suspenze nanočástic nulamocného železa	35
3.3.2. Vsádkové experimenty	35
3.3.2.1. Příprava vzorků k pokusům	36
3.3.2.2. Postup vsádkových experimentů	36
3.3.3. Titrace	37
3.3.3.1. Příprava vzorků a vybavení k titraci	37
3.3.3.2. Postup titrací	37
3.3.4. Pokusy se vzorky reálné vody VP26	38
3.3.4.1. Příprava vzorků k pokusům	38
3.3.4.2. Postup pokusů	38
3.3.4.3. Filtrace a analýza vzorků	39
4. Výsledky a diskuze	40
4.1. Výsledky vsádkových experimentů	40
4.1.1. Neutralizace kyseliny sírové	41
4.1.2. Neutralizace kyseliny chlorovodíkové	44
4.1.3. Neutralizace kyseliny dusičné	47
4.2. Výsledky titrací	50
4.3. Výsledky experimentů s VP26	55
4.3.1. Srovnání s roztokem kyseliny sírové	55
4.3.2. Analýza obsahu kovů	56
5. Závěry	59
Použitá literatura	61
Přílohy	62

Seznam obrázků

Obr. 1 Rozsah ORP	18
Obr. 2 Rozhraní programu GWB	20
Obr. 3 Zadávání látek do Basis a jejich záměna pomocí swap	20
Obr. 4 Přidávání látek a jejich množství v Reactants	21
Obr. 5 Změna použité databáze	21
Obr. 6 Krokování v programu	22
Obr. 7 Potlačení složky reakce pomocí Suppress	22
Obr. 8 Převedení reaktantů do báze	23
Obr. 9 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny sírové	41
Obr. 10 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny sírové	41
Obr. 11 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny sírové	42
Obr. 12 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny chlorovodíkové	44
Obr. 13 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny chlorovodíkové	44
Obr. 14 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny chlorovodíkové	45
Obr. 15 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny dusičné	47
Obr. 16 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny dusičné	47
Obr. 17 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny dusičné	48
Obr. 18 Graf průběhu titrace kyseliny sírové	50
Obr. 19 Graf průběhu titrace kyseliny chlorovodíkové	51
Obr. 20 Graf průběhu titrace kyseliny dusičné	52
Obr. 21 Grafické srovnání titrace kyseliny sírové hydroxidem sodným a vápenatým	53
Obr. 22 Grafické srovnání průběhů všech titrací	54
Obr. 23 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci	57
Obr. 24 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci	57
Obr. 25 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci	58
Obr. 26 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci	58

Seznam tabulek

Tab. 1 Srovnání pH vzorků 1x ředěné H_2SO_4 a reálné vody VP26	55
Tab. 2 Hmotnostní koncentrace uranu ve vzorku VP26	56

Seznam zkratek

- GWB The Geochemist's Workbench
- LAB Laboratorní měření
- nZVI Nanoscale zero valent iron (nanočástice nulamocného železa)
- ORP Oxidačně-redukční potenciál
- VP18 Vzorek znečištěné vody z vyluhovacího pole 18
- VP26 Vzorek znečištěné vody z vyluhovacího pole 26

Úvod

Veškerá lidská činnost týkající se průmyslu a těžby má téměř výhradně značný a bohužel i negativní vliv na životní prostředí. Například po těžbě uranu na našem území zůstala v podzemí značně kyselá voda obsahující velké množství kontaminantů, zejména toxických kovů, které se z důvodů snížení pH vyplavily z hornin. Tato skutečnost může ohrožovat zásoby podzemní pitné vody a je tedy žádoucí těžbou znečištěnou vodu dekontaminovat.

Příkladem takto znečištěné vody v podzemí může být ta, která zůstala po těžbě uranu ve Stráži pod Ralskem. Při jeho těžbě bylo do země vehnáno spolu s vodou značné množství kyseliny sírové. Důsledkem toho se nyní v podzemí nachází ložisko velmi kyselé vody, ve které jsou, kromě různých toxických kontaminantů jako jsou těžké kovy, nejvíce zastoupeny sírany.

Program The Geochemist's Workbench byl primárně vyvinut pro geochemické modelování. Možnosti jeho využití jsou ale rozsáhlejší. S jeho pomocí se dají simulovat různé reakce probíhající jak v podzemí za nepřítomnosti kyslíku, tak na povrchu apod. Umí vyhodnotit výsledné pH, ORP a další veličiny.

Při modelování je nutné pamatovat, že procesy probíhající v přírodě jsou velmi složité a je při nich nezbytné zohlednit mnoho faktorů, které ovlivňují celkový výsledek. Proto je při simulaci nějakého přírodního procesu nutné si rozmyslet rozumné zjednodušení modelu tak, aby co nejvíce odpovídal skutečnosti a zároveň ho bylo možné realizovat. Při modelování je na místě postupovat krok za krokem a vždy předchozí vyladit, než bude proveden další. Například do reakce postupně přidávat reaktanty a pokaždé zajistit, že reakce probíhá tak, jak má.

Při modelování vody znečištěné hlubinou těžbou uranu byl systém zjednodušen na roztok kyseliny sírové obsahující stejné množství síranů jako vzorek znečištěné vody VP18 (sírany měly ve znečištěné vodě největší zastoupení). Pro srovnání s tímto roztokem byly namodelovány roztoky kyseliny chlorovodíkové a dusičné o stejné síle. Neutralizace probíhala pomocí hydroxidu sodného, vápenatého a nanočástic nulamocného železa. Stejně pokusy proběhly i v laboratoři spolu s pokusy na reálných vzorcích znečištěné vody.

Cílem této práce bylo porovnat neutralizace kyselých roztoků jednotlivými činidly a srovnání laboratorních pokusů s modely z GWB podle změny pH, ORP a množství spotřebovaného činidla.

1. Teoretický rozbor

V této části práce jsou uvedeny teoretické základy o rovnováhách v roztocích, pH, ORP, nulamocném nanoželeze, neutralizacích, modelování přírodních procesů pomocí programu The Geochemist's Workbench a další teoretické informace potřebné k řešení a pochopení zadaného tématu.

1.1. Neutralizace

Neutralizací je myšlena reakce kyseliny a hydroxidu. Při neutralizaci dochází ke změně pH. To roste nebo klesá v závislosti na síle, koncentraci a množství reakce se účastníci kyseliny a zásady. Při takovéto reakci vzniká voda a sůl.

Obecná rovnice neutralizace:



Konkrétní příklad neutralizační reakce kyseliny a hydroxidu:



Neutralizace pomocí železa:



Výsledný roztok získaný neutralizací ve skutečnosti neobsahuje pouze molekuly vody a molekuly soli. Kromě těchto molekul jsou v něm v chemické rovnováze i ionty ze kterých jsou právě tyto molekuly složeny. Např. anionty OH^{-} , Cl^{-} , Fe^{2-} a kationty H^{+} , Na^{+} . Koncentrace těchto molekul a iontů jsou dány různými vlastnostmi jako jsou pH a teplota.

1.1.1. Chemické rovnováhy v roztocích

Reakce probíhající v roztocích a jejich rovnovážný stav závisí především na termodynamických vlastnostech látek účastnících se těchto reakcí. Pro popis jejich termodynamických vlastností je nejvíce vhodná Gibbsova energie G (jednotka joule) a její změny v průběhu reakcí. Ta závisí na teplotě, tlaku, náboji a látkovém množství jednotlivých složek.¹

Za neměnné teploty a tlaku lze vyjádřit pro každou látku v roztoku parciální molární Gibbsovu energii. Tu nazýváme chemickým potenciálem μ . Celková

Gibbsova energie roztoku je poté dána součtem jednotlivých chemických potenciálů.¹

Změna Gibbsovy energie ΔG při probíhající reakci je určena rozdílem chemických potenciálů reaktantů (R) a produktů (P):

$$\Delta G = (\mu R_1 + \mu R_2 + \mu R_n) - (\mu P_1 + \mu P_2 + \mu P_m) \quad (4)$$

Reakce spontánně probíhají jen je-li změna Gibbsovy energie $\Delta G < 0$, tedy mají-li produkty větší chemický potenciál než reaktanty. Reakce je v rovnováze je-li změna Gibbsovy energie $\Delta G = 0$. S Gibbsovou energií souvisí i Entropie, která vyjadřuje míru neuspořádanosti systému. Entropie totiž se snižující se Gibbsovou energií roste. Jakmile se změna Gibbsovy energie $\Delta G = 0$, hodnota Entropie je na maximu a reakce je v rovnováze.¹

Chemický potenciál μ v roztocích je možné vyjádřit aktivitou a získáváme tak rovnovážnou konstantu reakce K (P....produkty; R....reaktanty):

$$K = \frac{aP_1 \cdot aP_2 \cdot aP_n}{aP_1 \cdot aP_2 \cdot aP_m} \quad (5)$$

1.1.1.1. Protolytické rovnováhy

Též acidobazické rovnováhy. Látky schopné odštěpovat proton (donory) se nazývají kyseliny. Látky schopné protony přijmout (akceptory) se nazývají zásady. Odštěpením protonu od kyseliny se z ní stává zásada. Přijme-li proton zpět, stává se z ní opět kyselina. Dvojice látek lišících se o jeden proton se nazývá konjugovaný pár. Jsou to vždy zásada a kyselina.¹

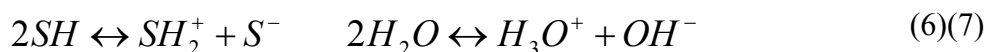
Na protolytických rovnováhách má podíl i rozpouštědlo. To může vystupovat jednak jako kyselina, ale i jako zásada. To je závislé na tom s čím reaguje. Reaguje-li rozpouštědlo s kyselinou, chová se jako zásada a od kyseliny proton přijímá. Reaguje-li rozpouštědlo se zásadou, pak se chová jako kyselina a proton poskytuje. Rozpouštědlo má tedy vliv na sílu kyseliny/zásady. V některých případech dokonce druh rozpouštědla látku ovlivňuje natolik, že se může chovat jako zásada i jako kyselina v závislosti na rozpouštědle.¹

Účastníky protolytických rovnováh mohou být jen polární rozpouštědla. Nepolární totiž nemohou odštěpit proton. Tedy nesplňují důležitou podmínku pro acidobazické reakce, potažmo protolytické rovnováhy.¹

Polární rozpouštědla můžeme dělit podle jejich nakládání s protony na aprotogení (mohou protony jen přijímat) a amfiprotogení (mohou protony jak přijímat, tak uvolňovat). Amfiprotogení rozpouštědla se dále dělí na vyrovnaná (téměř stejná schopnost protony uvolňovat a přijímat), protofilní (snadněji protony přijímají) a protogení (snadněji protony odštěpují).¹

Nejdůležitějším vyrovnaným amfitropním rozpouštědlem je voda. Jednou z vlastností amfitropních rozpouštědel je, že podléhají autoprotolýze. To znamená, že mezi dvěma částicemi rozpouštědla dochází k reakci, při níž si vyměňují protony (část se chová jako zásada a část jako kyselina). To se ale týká jen malé části rozpouštědla.¹

Autoprotolýza obecně: Autoprotolýza vody:



Rovnovážná konstanta autoprotolytické reakce vody je:

$$K = \frac{a(H_3O^+) \cdot a(OH^-)}{a^2(H_2O)} \quad (8)$$

Z ní můžeme odvodit iontový součin vody, když do K zahrneme $a^2(H_2O)$:

$$K_V = a(H_3O^+) \cdot a(OH^-) \quad (9)$$

Ten má při teplotě 25 °C hodnotu $K_V = 1,008 \cdot 10^{-14}$ (tedy téměř $1 \cdot 10^{-14}$)

Při autoprotolýze vzniká stejné množství OH^- jako H_3O^+ . Tedy v čisté vodě platí, že $a(H_3O^+) = a(OH^-)$. To můžeme zpětně dosadit do rovnice iontového součinu a dostáváme:

$$K_V = a^2(H_3O^+) = a^2(OH^-) \quad (10)$$

$$a(H_3O^+) = a(OH^-) = \sqrt{K_V} = 1 \cdot 10^{-7} \quad (11)$$

Z toho je možné odvodit hodnotu pH. Její definice se nachází v kapitole 1.1.2.

1.1.1.2. Srážecí rovnováhy

Rozpustnost sraženin v roztocích je významně ovlivněna teplotou roztoku a jeho hodnotou pH. Pro různorodé látky platí, že tyto veličiny ovlivňují jejich rozpustnost odlišně.

Pro srážecí rovnováhy je důležitý součin rozpustnosti. Ten je podstatný pro výpočet rozpustnosti sraženin ve vodném prostředí a jejich přesných rovnovážných koncentrací za různých podmínek (různé pH apod.).^{1,2}

Obecná rovnice srážecí rovnováhy:

$$M_m B_n (s) = M_m B_n (aq) = m M^{n+} + n B^{m-} \quad (12)$$

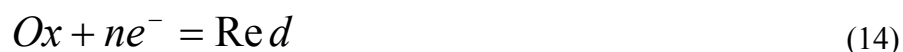
Tato rovnice popisuje rovnováhu mezi tuhou fází a ionty rozpuštěnými ve vodném roztoku. Z této rovnice lze odvodit součin rozpustnosti.^{1,2}

Rovnice součinu rozpustnosti:

$$K_s = a^m (M^{n+}) \cdot a^n (B^{m-}) \quad (13)$$

1.1.1.3. Oxidačně-redukční rovnováhy

Tyto rovnováhy jsou spojeny s reakcemi kde se mezi reaktanty převádí valenční elektrony a dochází ke změnám oxidačních čísel těchto reaktantů.¹



Ox je oxidační činidlo (částice s vyšším oxidačním číslem) a Red je redukční činidlo (částice s nižším oxidačním číslem). Oxidační činidlo je schopno elektrony přijímat a redukční činidlo je naopak poskytuje. Tato dvojice částic se nazývá redoxní pár.¹

1.1.2. Hodnota pH

Hodnotou pH je myšlen záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových kationtů:

$$pH = -\log a(H_3O^+) \quad (15)$$

U hodně ředěných vodných roztoků je možné aktivitu zaměnit za koncentraci vodíkových kationtů:

$$pH = -\log c(H_3O^+) \quad (16)$$

Rovnice 15 je definice veličiny pH. Pomocí veličiny pH se určuje kyselost/zásaditost roztoků. pH ovlivňuje mnohé vlastnosti, procesy a reakce ve vodách a vodných roztocích. Její hodnoty tedy mají pro vodné prostředí značnou důležitost.

Ve vodných prostředích pH nabývá hodnot od 0 do 14 (pro teplotu 25 °C). Hodnota pH = 7 znamená neutrální roztok (destilovaná voda – čistá, zbavená rozpuštěného oxidu uhličitého). pH menší než 7 značí kyselinu, zatímco pH větší než sedm znamená zásadu. Rozpustíme li ve vodě látku snadněji odštěpující protony (působení kyseliny vůči vodě), pak je $a(H_3O^+) > a(OH^-)$ a roztok je kyselí (pH < 7). Naopak, rozpustíme li ve vodě látku snadněji akceptující protony (zásada vůči vodě), pak je $a(H_3O^+) < a(OH^-)$ a roztok je zásaditý (pH > 7).¹

Čím je pH menší než 7, tím je roztok kyselejší (je silnější kyselinou). Čím je pH větší než 7, tím je roztok zásaditější (je silnější zásada). Síla kyseliny je tím větší, čím silnější zásadou je rozpouštědlo a naopak.¹

1.1.3. Slabé a silné kyseliny a zásady

Jak již byl napsáno, čím je pH menší než 7, tím je roztok kyselejší (je silnější kyselinou). Čím je pH větší než 7, tím je roztok zásaditější (je silnější zásada). Síla kyseliny je tím větší, čím silnější zásadou je rozpouštědlo a naopak.¹

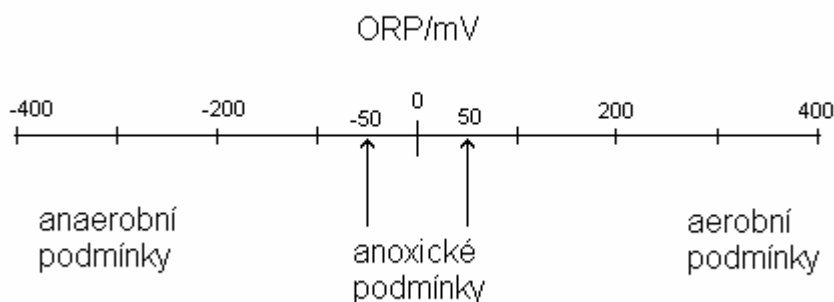
Silné kyseliny a zásady jsou ve vodných roztocích zcela disociovány. To znamená že všechny jejich molekuly jsou rozštěpeny na kationty a anionty. Slabé kyseliny a zásady na rozdíl od silných ve vodných roztocích zcela disociovány nejsou. Tedy ne všechny molekuly se rozštěpily na kationty a anionty.¹

1.1.4. Hodnota ORP

Na reakce probíhající v roztocích má kromě hodnoty pH vliv i ORP neboli oxidačně-redukční potenciál. Ten je obvykle určen koncentrací rozpuštěného kyslíku. Při jeho dostatečné koncentraci je dominantním oxidačním činidlem. Za nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku určuje ORP jiný oxidačně-redukční systém.²

Oxidačně-redukční potenciál určuje schopnost oxidačně-redukčního systému převést jednoho z reaktantů do oxidovaného stavu.²

Oxidačně-redukční potenciál se uvádí v mV (milivoltech). Jeho obvyklý rozsah u vod vyskytujících se v přírodě je od -500 mV do +500 mV. Rozlišují se podmínky aerobní (oxické), anaerobní a anoxické.²



Obr. 1 Rozsah ORP

Roztok s oxidačně-redukčním potenciálem větším než nula je oxidačním činidlem. Záporné hodnoty značí redukční činidlo. Jak se hodnoty vzdalují od nuly, tím je roztok silnější oxidační/redukční činidlo.

1.2. Modelování

Modelování a jeho výsledek, model, nám má pomoci pochopit realitu. Ať už modelujeme cokoli, tak by se měl model zkoumané realitě blížit. Nikdy by ale neměl realitě odpovídat. To ani není možné. Modelováním problému se snažíme pochopit skutečnost a přiblížit si ji co nejvíce je to v rámci funkčního modelu možné. Funkčním modelem rozumíme takový, který je dostatečně realistický aby odpovídal realitě a našim požadavkům na přesnost. Zároveň ale musí být zjednodušený natolik, aby se s ním dalo pracovat. Někdy totiž není možné získat všechna vstupní data nebo lze skutečnost jen velmi těžko popsat.

1.2.1. GWB

Program The Geochemist's Workbench, jak už samotný název napovídá, byl vyvinut pro geochemické modelování. V oblasti modelování ale může najít širší užití. The Geochemist's Workbench se skládá se z několika programů/modulů, které se navzájem doplňují. Využívají se pro modelování různých problémů týkajících se geochemie, ale i hydrogeologie, hydrochemie, geologie apod. Některé přímo vypočítávají či jinak vyhodnocují zadaný problém. Jiné slouží ke grafickému zobrazení výsledků.

Mezi tyto programy patří **Rxn**, který dokáže vypočítat rovnovážné konstanty. Program **SpecE8** vypočítává látkové složení, nasycení minerály a fugacitu plynů ve vodných roztocích. **Tact** umí vykreslit teplotně-aktivitní a teplotně-fugacitní diagramy. **Act2** zobrazuje rovnovážné diagramy v závislosti na různých veličinách. Další důležité programy jsou **React** a **Gtplot** a pro reaktivní transport **X1t**, **X2t** a **Xtplot**.

1.2.2. React a Gtplot

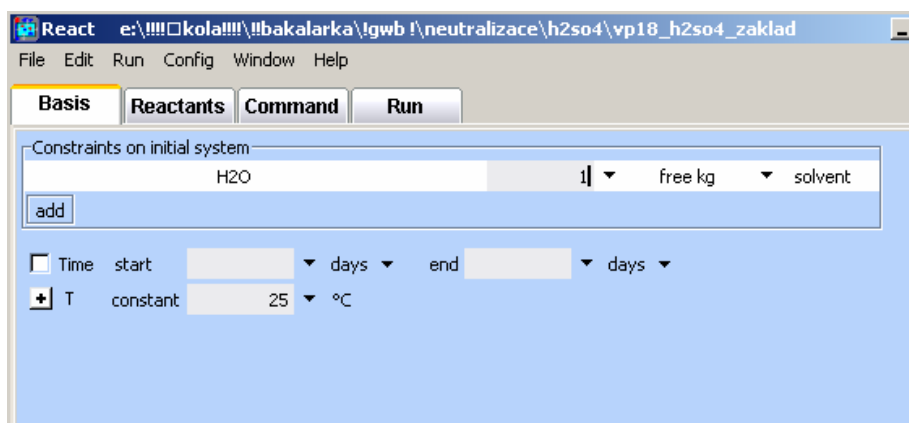
React a Gtplot jsou dva moduly programu The Geochemist's Workbench, které jsou pro tuto bakalářskou práci nejdůležitější a veškeré práce s The Geochemist's Workbench probíhala, probíhá a bude probíhat právě v nich.

Program React slouží k namodelování reakce a jejímu sledování. Do reakce můžeme přidávat libovolné reaktanty v množství a formě, v jaké je zapotřebí. Také je možné mu přikázat, aby potlačil některé produkty reakce a nepočítal s nimi ve výsledcích (např. když tyto produkty za normálních podmínek vznikají až po několika desítkách či stovkách let). React takovou reakci monitoruje s ohledem na všechny požadavky, vyhodnotí výsledky a zaznamená do textového souboru.

Výstupem Reactu je textový soubor. Pro grafické vyhodnocení těchto výsledků slouží Gtplot. Na osy lze nanést vlastnosti, množství a parametry jednotlivých reaktanty, produktů či celé reakce (např. pH, množství spotřebovaného reaktanty, množství vzniklé sraženiny atd.).

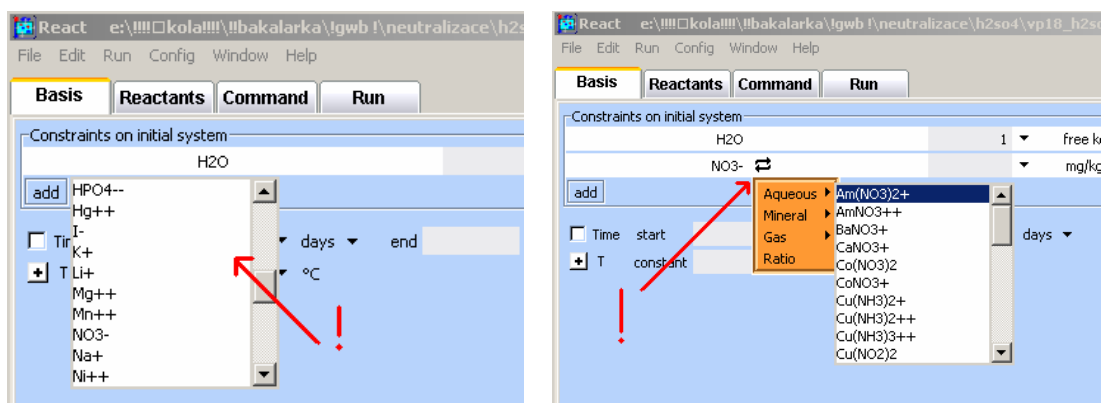
1.2.3. Postupy modelování v GWB

Modelování, simulaci, neutralizačních pokusů v programu GWB si lze představit jako reálné laboratorní pokusy, při nichž do roztoků kyselin přidáváme neutralizační činidlo. V GWB toto probíhá přes zadávání látek o potřebném množství či koncentraci do báze nebo mezi reaktanty v programu React. Po nastavení parametrů reakce se nechá simulace reakce spočítat a výsledným výstupem je textový soubor. V něm nalezneme spočtené hodnoty pH, ORP, ale i koncentrace iontů, které jsou přítomny v roztoku apod.



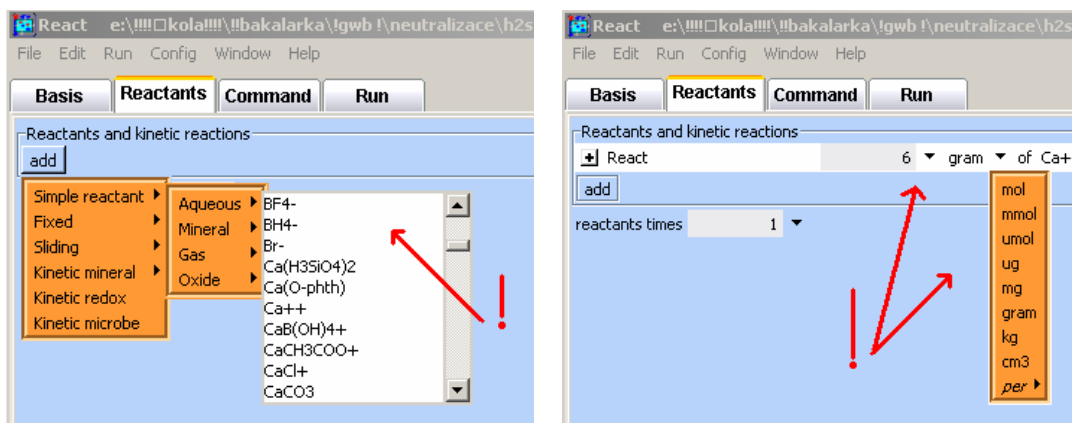
Obr. 2 Rozhraní programu GWB

V Basis, první záložce programu GWB, nastavujeme tzv. bázi reakce. Přes tlačítko add navolíme veškeré složky, které se v modelovaném systému vyskytují. Poté zadáme jejich jednotkové zastoupení. V případě že je potřeba zadat látku, která se nevyskytuje v nabídce add, je možné ji zadat prohozením za jinou složku. Třeba kyselina sírová se zadá pomocí síranů a jejich výměnou právě za požadovanou kyselinu. K tomu slouží tlačítko swap, vyskytující se v podobě dvou šipek napravo od přidané látky.



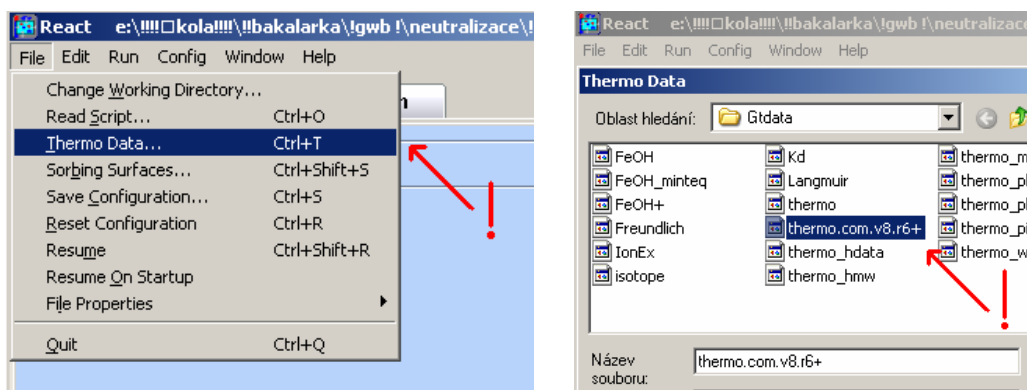
Obr. 3 Zadávání látek do Basis a jejich záměna pomocí swap

Do druhé záložky programu, tedy záložky Reactants, zadáváme látky, které reagují s látkami zadanými do Basis. To se opět provádí pomocí tlačítka add. Jako v případě basis je možno si vybrat v jakém skupenství přidávaná látka bude. Poté zbývá už jen zadat množství přidávané látky.



Obr. 4 Přidávání látek a jejich množství v Reactants

Někdy je potřeba pracovat s různými databázemi programu GWB. Každá databáze je charakteristická jiným přístupem k látkám a jinými zákonitostmi. Ty se dají, jak je znázorněno na obrázku, jednoduše měnit.

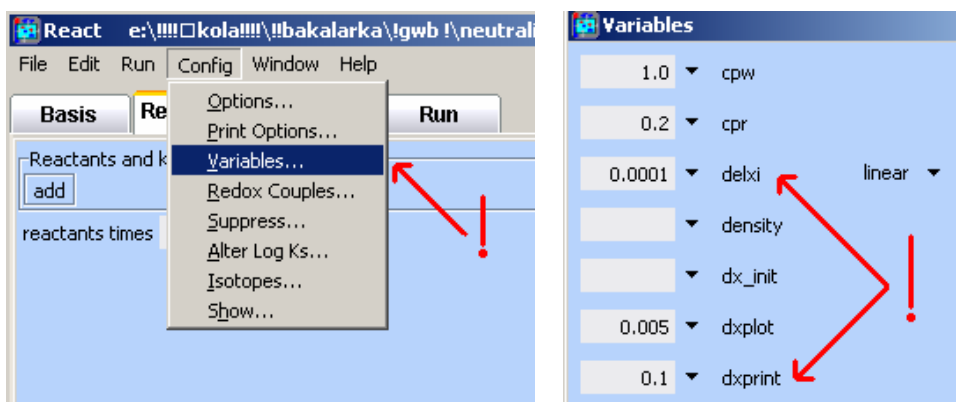


Obr. 5 Změna použité databáze

Nyní máme navoleny látky, které se reakce účastní. Je ale možné že program nebude moci být vyhodnocen. Jedním z problémů může být nepřítomnost látky, která je zadána v Reactants, i v Basis. GWB toto vyžaduje a stačí jen nepatrné množství, třeba v řádech 10^{-6} , aby program fungoval správně.

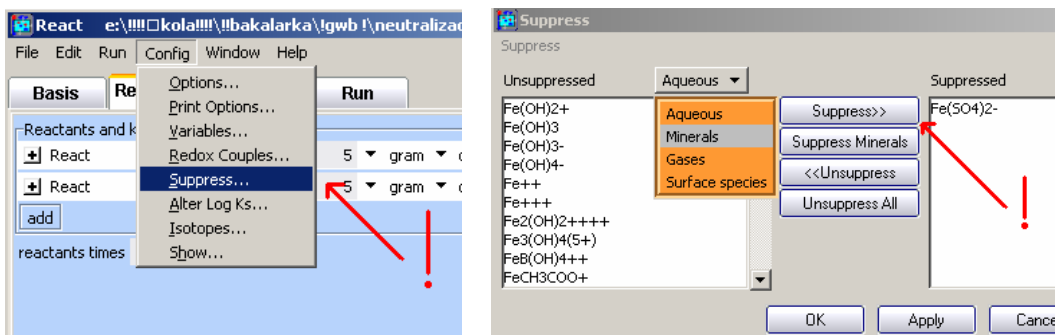
Dále je třeba si zvolit počet kroků, ve kterých budou reaktanty do látek v bázi přidávány (delxi), tedy na kolik jednotlivých přídavek bude celkové množství

reaktanty rozděleno. Zde se dají zvolit i kroky, které budou vypisovány ve výstupním textovém souboru (dxprint). Někdy stačí zobrazovat třeba jen hodnoty po každém desátém, stém kroku.



Obr. 6 Krokování v programu

Důležitým nástrojem programu GWB je Suppress (potlačení), v tomto případě potlačení vzniku některých látek při reakci. Zadáním tohoto požadavku do programu mu říkáme, že není možné, aby daná látka (např. minerál) vznikala. Je totiž možné, že daná látka vzniká až po stoletích či tisíciletích a mi přitom chceme znát okamžitý stav.

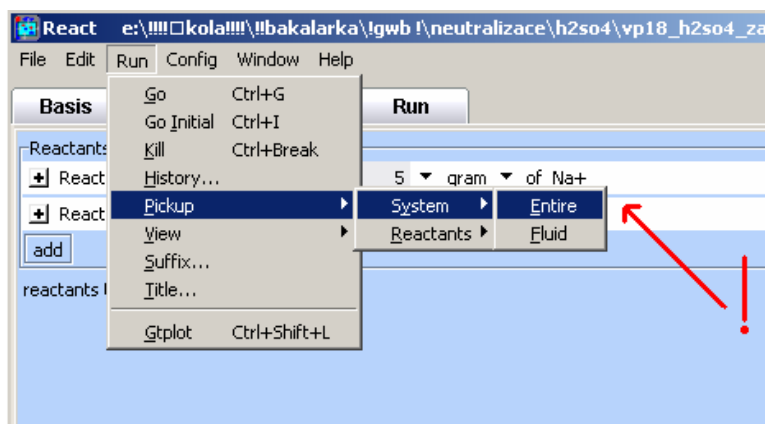


Obr. 7 Potlačení složky reakce pomocí Suppress

Jsou li všechny látky a parametry navoleny tak jak je potřeba, zbývá už jen spustit program příkazem Run, počkat až ten vše vyhodnotí a prohlédnout si výsledky.

Někdy je potřeba s výsledkem reakce dále pracovat. Neboli z výsledku reakce udělat bázi, do které budou přidávány další reaktanty. Tato báze bude mít veškeré vlastnosti, s nimiž předchozí reakce končila. K tomu slouží příkaz Pickup, který převede látky v Reactants do Basis. Tento úkon je možný realizovat až po úspěšné simulaci systému (po provedení příkazu Run). Samozřejmě je možné převést

system místo do báze do reaktantů, nebo převádět pouze kapalnou složku systému.



Obr. 8 Převedení reaktantů do báze

1.3. Nanočástice nulamocného železa

Redukční vlastnosti nulamocného železa snižují celkové ORP znečištěné vody a oxidační stupně toxických kovů v znečištěné vodě obsažených. Tím snižují toxicitu a rozpustnost těchto kontaminantů. Při nižší rozpustnosti pak mají tyto kovy znesnadněný transport v podzemí. Krom snižování ORP železo působí i jako neutralizační činidlo a jeho působením se zvyšuje pH roztoku. Při růstu pH klesá rozpustnost toxických kovů a formují se nerozpustné, méně toxické látky, Například hydroxidy těchto kovů. Pro dekontaminaci a neutralizaci podzemní vody znečištěné těžbou se tedy nulamocné železo jeví jako vhodný prostředek.

Aby k dekontaminaci znečištěné vody docházelo, je zapotřebí železo do podzemí dopravit. Pro větší efektivitu jeho redukčních a neutralizačních vlastností je také vhodné použít částice železa s co největším měrným povrchem. Důvodem je reakce probíhající pouze na povrchu částic, ten by tedy měl být vzhledem k jejich objemu co největší. Z těchto důvodů se zdá být ideální používat co nejmenší částice železa, tedy částice o nano rozměrech. Proto se za účelem dekontaminace, kromě jiných vhodných metod, využívají tzv. nanočástice nulamocného železa (nZVI). Ty v dostatečné míře požadované vlastnosti splňují.

1.4. Lokalita Stráže pod Ralskem

Okolí Stráže pod Ralskem patří mezi jednu z oblastí v české republice, kde se v naší nedávné minulosti těžila uranová ruda. V roce 1963 zde došlo k objevu ložiska radioaktivního materiálu a se samotnou těžbou se začalo v roce 1967. Princip těžby, tzv. loužení, spočíval ve vhánění velkého množství kyseliny (téměř výhradně kyseliny sírové) umělohmotným potrubím do podzemí k ložisku uranonosné rudy. Vehnaná kyselina rudu a uran v ní obsažený rozpustila. Rozpuštěné látky se odčerpaly vedlejším vrtem a následnými úpravami a zpracováním došlo k získání samotného uranu.

Těžba byla radikálně omezena roku 1989 a v roce 1996 došlo k jejímu úplnému zastavení. Tou dobou započala snaha k sanaci a dekontaminaci podzemní vody, která po intenzivní těžbě zůstala silně kyselá a znečištěná toxickými kovy.

Na celém území, na kterém těžba probíhala, je několik vyluhovacích polí. Při řešení této práce byly použity jak samotné vzorky znečištěné vody odebrané z vyluhovacích polí, tak i pouhé hodnoty u těchto vzorků naměřené. Konkrétně šlo o vyluhovací pole číslo 18 a 26, zkráceně VP18 a VP26.

2. Modelování v GWB

V této kapitole je charakterizován postup práce s programem The Geochemist's Workbench při modelování určených experimentů. Je zde popsán princip modelování neutralizačních dějů, titrací a uvedeno řešení některých problémů, které by se mohly při modelování těchto reakcí objevit.

Z veškerých modelovaných experimentů byly vytvořeny grafické výstupy. Ty jsou spolu s vyhodnocením výsledků, jejich srovnáním s laboratorními experimenty a veškerými číselnými a grafickými výsledky získanými při laboratorních a modelovacích experimentech uvedeny v kapitole číslo 4.

2.1. Modelování vsádkových experimentů

Při modelování vsádkových experimentů bylo užito ředění a molarita roztoků stejná, jako u následných laboratorních pokusů. Nicméně tu jisté drobnější odlišnosti v průběhu reakce byly, ty ale neměli žádný významnější vliv na způsob průběhu reakce. Příkladem takové odlišnosti byl počet a velikost přídavků neutralizačních činidel, který byl uskutečněn. Počet a velikost těchto přídavků lze v programu jednoduše nastavit, jak bylo popsáno již výše v krokování. Díky tomu bylo v GWB možné neutralizaci realizovat třeba po tisíci velmi malých přídavcích, které by v laboratoři byly stěží proveditelné, ale přispívají k hladšímu průběhu této reakce a jejímu věrohodnějšímu grafickému vyhodnocení.

Při modelování veškerých reakcí nedošlo k potlačení minerálů vznikajících v roztocích až po dlouhé době (řádově i po letech, desetiletích atd.). To mohlo částečně ovlivnit výsledky a průběhy neutralizací, nikoli však natolik významně, aby byly považovány za nedostačující. Na tuto práci je tedy možno navázat experimenty, při nichž k tomuto potlačování bude docházet.

2.1.1. Příprava vzorků

Přípravou vzorků je v tomto případě myšleno namodelování roztoků zkoumaných kyselin s vody.

2.1.1.1. Příprava vzorků kyselin

Kyselina sírová

Prvním modelovaným vzorkem byla kyselina sírová. Požadovaný objem vzorku byl 100 ml (s tímto objemem se pracovalo i při následných laboratorních experimentech). Tato hodnota se nastavila v Basis. Poté byly přidány sírany o molární koncentraci v roztoku 0,218 mol/l (podrobný výpočet v příloze 3). Další složkou byly vodíkové kationy. Těch se nepřidalo přesné množství, ale byla u nich nastavena hodnota pH spolu s dodatkem charge balence. Program si potřebné množství dopočítal sám. Toto je navíc nutné chceme li u reakce stanovovat měnící se pH. Poslední látkou přidanou do Basis byl kyslík, bez toho by program nespočítal měnící se ORP. Jeho přídavek byl ale tak malý, že neovlivňoval průběh reakce.

Kyselina chlorovodíková

Druhým modelovaným vzorkem byl roztok kyseliny chlorovodíkové. Průběh modelování byl totožný s průběhem modelování kyseliny sírové. Rozdílem bylo přidávané množství chlorovodíkového aniontu o molaritě 0,436 mol/l (podrobný výpočet v příloze 3).

Kyselina dusičná

Třetím modelovaným vzorkem byl roztok kyseliny dusičné. Průběh modelování tohoto vzorku byl opět stejný jako v předchozích případech a molarita dusičného aniontu byla 0,436 mol/l (podrobný výpočet v příloze 3). U této kyseliny bylo navíc nutné potlačit vznik kapalného a plynného dusíku N_2 při reakci. K tomu došlo pomocí příkazu suppress.

Ředění roztoků kyselin

Tyto tři základní modely kyselých vzorků byly navíc každý upraveny tak, aby se chovaly jako 5x ředěné a 10x ředěné. To znamená jejich ředění v poměru 1:4 a 1:9. U 5x ředěných bylo na místo 100 ml vody v Basis zadáno pouze 20 ml. Poté se do Reactants přidal 80 ml vody a program se spustil. Tím došlo

k naředění vzorku. Poté došlo k převedení reaktantů do báze pomocí funkce Pickup popsané výšše. Tím byly vytvořeny 5x ředěné roztoky kyselin.

Analogickým postupem došlo k přípravě 10x ředěného roztoku kyselin. Jen na začátku bylo v Basis zadáno 10 ml vody a do Reactants přidáno 90 ml vody.

Těmito postupy byly vytvořeny základní modely devíti různých vzorků kyselých roztoků, které byly dále zpracovávány při neutralizacích.

2.1.2. Neutralizace roztoky hydroxidů

Do každého z devíti namodelovaných vzorků kyselých roztoků byly nejdříve přidány roztoky hydroxidů sodného a vápenatého. Molární koncentrace těchto roztoků činila 1 mol/l. Přidávání probíhalo zadáváním těchto činidel do Reactants.

U přídavek 1 molárních roztoků hydroxidů sodného a vápenatého je myšlena molární koncentrace hydroxidových aniontů. U hydroxidu sodného je v molekule hydroxidový aniont a sodný kationt v poměru 1:1. U hydroxidu vápenatého je to v poměru 2:1 pro hydroxidový aniont a vápenatý kationt. Do Reactants je tedy nutné zadávat poloviční množství vápenatých kationtů než hydroxidových aniontů. U roztoku hydroxidu sodného je množství poměr kationtů a aniontů shodný.

2.1.2.1. Způsob modelování neutralizací

Neutralizace 1x ředěných kyselin

Do 1x ředěných kyselin byl 1 molární roztok hydroxidu sodného přidáván následovně. Do Reactants bylo přidáno 0,1 mol sodných kationtů, 0,1 mol hydroxidových aniontů a 100 ml vody. Přidávání roztoku hydroxidu vápenatého proběhlo totožně, jen množství vápenatých kationtů bylo poloviční, tedy 0,05 mol.

Neutralizace 5x ředěných kyselin

5x ředěné kyseliny se neutralizovaly takto. Do Reactants bylo přidáno 0,02 mol sodných kationtů, 0,02 mol hydroxidových aniontů a 20 ml vody. Přidávání roztoku hydroxidu vápenatého proběhlo totožně, jen množství vápenatých kationtů bylo poloviční, tedy 0,01 mol.

Neutralizace 10x ředěných kyselin

Neutralizace 10x ředěných kyselin probíhalo takto. Do Reactants bylo přidáno 0,01 mol sodných kationtů, 0,01 mol hydroxidových aniontů a 10 ml vody. Přidávání roztoku hydroxidu vápenatého proběhlo totožně, jen množství vápenatých kationtů bylo poloviční, tedy 0,005 mol.

Simulace

Po přidavcích byla spuštěna simulace systému. Na konci simulace byl vykreslen graf průběhu reakce v závislosti na změně pH nebo ORP. Tento graf byl převeden do programu Excel, kde proběhlo porovnání s výsledky a grafy průběhů laboratorních experimentů.

2.1.3. Neutralizace železem

Poté došlo k neutralizaci pomocí nanočástic nulamocného železa. Modelování této procedury bylo o něco obtížnější. Prvně bylo nutné nastavit program na databázi, která umí pracovat s nanočásticemi nulamocného železa, tedy na databázi *thermo.com.v8.r6+*. U této databáze je ale problém se zadáváním kyseliny dusičné. Ta se dá získat jedině zadáním amoniaku a jeho výměnou za požadovanou kyselinu dusičnou pomocí funkce swap. Pro modelování neutralizací této kyseliny nulamocným železem tedy musely být vzorky kyseliny dusičné zmiňovaným způsobem (funkce swap) upraveny.

Přesné složení suspenze nanočástic nulamocného železa sloužící k neutralizaci je popsáno v kapitole číslo 3.3.1.3. Pro modelování suspenze v GWB stačí na tomto místě zmínit, že množství železa k množství vody je v ní v poměru 1:4.

2.1.3.1. Způsob modelování neutralizací

U všech případů těchto neutralizací bylo ke vzorkům kyselých roztoků přidáváno do Reactants železo a voda.

Neutralizace 1x ředěných kyselin

Pro 1x ředěné kyseliny byl celkový objem přidané suspenze 50 ml, tedy přidávané množství železa bylo 10 g a přidané množství vody 40 ml.

Neutralizace 5x ředěných kyselin

Pro 5x ředěné kyseliny byl celkový objem přidané suspenze 10 ml, tedy přidávané množství železa bylo 2 g a přidané množství vody 8 ml.

Neutralizace 10x ředěných kyselin

Pro 10x ředěné kyseliny byl celkový objem přidané suspenze 5 ml, tedy přidávané množství železa bylo 1 g a přidané množství vody 4 ml.

2.2. Modelování titračních experimentů

Modelování titračních experimentů probíhalo totožně jako modelování experimentů vsádkových. Rozdílly byly ve vzorcích kyselin, které byly různě ředěné a pak také v molární koncentraci přidávaných neutralizačních činidel.

2.2.1. Příprava vzorků

Pro titraci bylo nutné připravit 200x ředěné vzorky roztoků všech tří kyselin. Příprava probíhala z již hotových roztoků. Princip této přípravy byl již popsán v kapitole 2.1.1.2. u přípravy 5x a 10x ředěných vzorků.

Všechny 200x ředěné vzorky byly připraveny z 10x ředěného roztoku. Celkový potřebný objem byl 50 ml. K němu se dospělo navolením 2,5 ml 10x ředěného roztoku kyseliny v Basis a přidáním 47,5 ml vody v Reactants. Poté už jen došlo pomocí funkce Pickup k přenosu reaktanty do báze.

2.2.2. Titrace roztoky hydroxidů

Po přípravě vzorků se přikročilo k modelování samotných titrací roztoků kyselin. Nejdříve probíhaly titrace všech tří pomocí 0,01 molárního roztoku hydroxidu sodného. U všech bylo množství zadávané do Reactants stejné, a to 0,0003 mol sodných kationtů, 0,0003 mol hydroxidových aniontů a 30 ml vody. Následně došlo k namodelování titrace kyseliny sírové pomocí 0,01 molárního roztoku hydroxidu vápenatého. Hodnoty týkající se tohoto roztoku zadávané do Reactants byly následující. 0,00015 mol vápenatých kationtů, 0,0003 mol hydroxidových aniontů a 30 ml vody.

Na konci simulace byl vykreslen graf průběhu reakce v závislosti na změně pH nebo ORP. Tento graf byl převeden do programu Excel kde proběhlo porovnání s výsledky a grafy průběhů laboratorních experimentů.

3. Laboratorní experimenty

Tato část práce se zabývá laboratorními experimenty zaměřenými na neutralizaci kyselých roztoků. Je zde popsáno potřebné vybavení a chemikálie, postupy příprav vzorků a postupy pokusů.

Veškeré výsledky experimentů byly zapisovány a z hodnot byly vygenerovány grafy zobrazující průběh reakcí. Vyhodnocení výsledků, jejich srovnání s modelovacími experimenty a veškeré číselné a grafické hodnoty získané při laboratorních a modelovacích experimentech jsou uvedeny v kapitole číslo 4.

3.1. Použité chemikálie

Pro přípravu vzorků, měření a samotné laboratorní experimenty byly použity tyto chemické látky a činidla. Jedná se o chemikálie použité při všech přípravách a pokusech v laboratoři.

- Kyselina sírová - H_2SO_4
- Kyselina dusičná – HNO_3
- Kyselina chlorovodíková - HCl
- Hydroxid sodný - NaOH
- Hydroxid vápenatý – $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Suspenze nanočástic nulamocného železa (RNIP 10E, TODA Kogyo Corporation, Japonsko)
- Vzorek strážské vody VP26
- Kyselina polyakrylová
- Destilovaná voda – H_2O
- Kalibrační roztoky (pufry)

Kromě výše uvedených látek byly použity i další, pro samotné experimenty nepodstatné sloučeniny a látky. Jedná se o látky, které sloužili například pro umývání a čištění použitého laboratorního skla a vybavení. Nejsou zde uváděny, protože se samy o sobě neúčastnili experimentů a jsou tedy pro samotnou práci nedůležité.

3.2. Instrumentace

Při přípravě vzorků a při laboratorních experimentech bylo použito kromě chemikálií samozřejmě i vybavení laboratoře. Zde je seznam nejdůležitějších nástrojů a pomůcek. U některého vybavení bylo užito různých objemů (např. kádinky či pipety), to ale není pro výčet výbavy podstatné a tato specifikace není uváděna. Je uváděna veškerá výbava použitá při každé činnosti v laboratoři (příprava pokusů, pokusy atd.).

- Kádinky
- Odměrné baňky
- Pipety s balónkem
- Skleněná nálevka
- Laboratorní váhy
- Laboratorní lopatka
- Stříčky
- Chirurgické latexové rukavice
- Skleněné láhve na zásobní roztoky kyselin
- Plastové láhve na zásobní roztoky zásad
- 250 ml reagenční lahve na vzorky
- Automatické pipety se sterilními špičkami
- pH-metr s elektrodami na měření pH a ORP
- Horizontální a vertikální míchačka
- Magnetická míchačka
- Magnetické míchadlo
- Ultrazvuková čistička
- Titrační aparatura - titrační baňka, stojan, držáky, byreta
- Parafilm
- Filtrační aparatura – stojan, držáky, skleněný trychtýř, filtrační papír

3.3. Metodika

V této kapitole jsou uvedeny postupy příprav zásobních roztoků, vzorků pro pokusy, postup jednotlivých pokusů a měření výsledků.

3.3.1 Příprava zásobních roztoků

Před samotnými pokusy byly připraveny zásobní roztoky kyselin, zásad a suspenze obsahující nanočástice nulamocného železa. Tyto zásobní roztoky sloužily jednak pro přípravu vzorků (roztoky kyselin), tak pro zásobu přidávaných neutralizačních činidel (roztoky hydroxidů sodného a vápenatého a suspenze nanočástic nulamocného železa).

3.3.1.1. Příprava kyselých roztoků

Kyselina sírová

Prvním připraveným zásobním roztokem byl roztok kyseliny sírové. Celkový objem zásobního roztoku bylo 1000 ml. Požadovaná koncentrace síranů byla, podle analýzy ze vzorku vody odebrané ve Stráži pod Ralskem, 21,4 g/l. K dispozici byla 96% kyselina sírová. Pomocí výpočtu (viz. Příloha 3) bylo určeno potřebné množství této kyseliny na 12,18 ml. Toto množství bylo nepipetováno do odměrné baňky a doplněno na požadovaný objem 1000 ml destilovanou vodou. Po dostatečném promíchání byl výsledný roztok přelit do zásobní lahve.

Kyselina chlorovodíková

Druhým připraveným zásobním roztokem byl roztok kyseliny chlorovodíkové. Požadavky na tento roztok byly takové, aby byl stejně silný jako roztok kyseliny sírové. Podle principiální rovnice neutralizace (rovnice 1, strana 13) spolu při neutralizaci reagují vodíkové a hydroxidové ionty. Stejně silný těchto dvou roztoků tedy bylo dosaženo stejným množstvím vodíkových kationtů v roztoku. Molekula kyseliny chlorovodíkové v sobě obsahuje pouze jeden vodíkový kationt (HCl) narozdíl od kyseliny sírové, která obsahuje dva (H_2SO_4). Potřebné množství kyseliny chlorovodíkové je tedy dvojnásobné a pomocí výpočtu (viz. Příloha 3) bylo určeno na 38,52 ml 35% kyseliny chlorovodíkové, která byla k dispozici.

Toto množství bylo dolito na objem 1000ml destilovanou vodou do odměrné baňky. Po promíchání byl roztok přelit do zásobní lahve.

Kyselina dusičná

Třetím zásobním roztokem byl roztok kyseliny dusičné. K dispozici byla 65% kyselina dusičná. Její koncentrace při přípravě zásobního roztoku musela být opět dvojnásobná ze stejného důvodu jako u kyseliny chlorovodíkové (jen jeden vodíkový kationt v molekule). Potřebný objem byl určen na 30,22 ml (podrobný výpočet potřebného objemu viz. Příloha 3). Do odměrné baňky bylo toto množství dolito na požadovaný objem 1000 ml a po promíchání přelito do zásobní lahve.

Ředění kyselin

Jednotlivé koncentrované roztoky poté ještě byly naředěné v odměrných baňkách s destilovanou vodou v poměru 1:4 a 1:9 a přelity do zásobních lahví. Celkové množství zásobních roztoků kyselin tedy bylo devět. Po třech od každé kyseliny a to konkrétně 1x ředěné, 5x ředěné a 10x ředěné zásobní roztoky. Pro titrační experimenty byly navíc připraveny 200x ředěné roztoky těchto kyselin.

3.3.1.2. Příprava bazických roztoků

Hydroxid sodný

Čtvrtým zásobním roztokem byl roztok hydroxidu sodného. Bylo připraveno 1000 ml 10 molárního roztoku hydroxidu sodného (látkové množství samotného hydroxidu sodného v roztoku je 10 mol). Podle výpočtu bylo určeno potřebné množství pevného hydroxidu sodného na 400 g (podrobný výpočet viz. Příloha 3). Toto množství bylo nasypáno do odměrné baňky a dolito na objem 1000 ml. Po promíchání byl roztok přelit do zásobní plastové lahve.

Hydroxid vápenatý

Pátým zásobním roztokem, který byl namíchán je roztok hydroxidu vápenatého. Bylo připraveno 1000 ml pouze 2,5 molárního roztoku tohoto hydroxidu. Prvním důvodem byl hydroxidový aniont OH^- , který se neutralizací účastní (viz principiální rovnice neutralizace - rovnice 1, strana 13). Tento aniont je v molekule hydroxidu vápenatého zastoupen v dvojnásobném

množství, tudíž je látkové množství hydroxidu vápenatého potřebného pro neutralizaci dvakrát tak menší. Druhým důvodem byla nízká rozpustnost hydroxidu vápenatého ve vodě a tedy jeho poloviční množství smíchané s vodou (původně byl záměr namíchat 5 molární zásobní roztok). Výpočtem bylo určeno potřebné množství 185 g (podrobný výpočet viz. Příloha 3). Toto množství hydroxidu bylo po navážení a přesypání do odměrné baňky promícháno s destilovanou vodou a přelito do zásobní plastové lahve.

Ředění hydroxidů

Poloviční síla zásobního roztoku hydroxidu vápenatého nečinila problém. Z tohoto roztoku, stejně jako z 10 molárního roztoku hydroxidu vápenatého byly totiž namíchány 1 molární a 0,01 molární roztoky těchto hydroxidů (tyto hodnoty se týkají látkového množství samotných OH^- aniontů). Ty se teprve účastnily samotných neutralizačních pokusů.

3.3.1.3. Příprava suspenze nanočástic nulamocného železa

Šestým zásobním roztokem je suspenze nanočástic nulamocného železa. K neutralizaci se používal přímo tento zásobní, dále nijak neředěný, roztok. Ten byl pouze přelit do zásobní skleněné lahve přímo z dodávané suspenze. Nanočástice železa jsou v této suspenzi v poměru 1:2 k vodnému roztoku biodegradabilního surfaktantu (kyselině polyakrylové). Nanočástice nulamocného železa mají v této suspenzi vnější obal z částic magnetitu. Ten se skládá z oxidu železnatého (FeO) a oxidu železitého (Fe_2O_3). Nanočástice pouhého nulamocného železa jsou tedy v tomto roztoku přibližně v poměru 1:4.

Při následných experimentech byla suspenze před samotným přidáním do neutralizovaných vzorků vždy promíchána na ultrazvukové čističce alespoň po dobu třiceti minut. Toto preventivní míchání mělo za cíl zamezit agregaci nanočástic v suspenzi.

3.3.2. Vsádkové experimenty

Tato část pokusů spočívala v postupném přidávání 1 molárních roztoků hydroxidu sodného, vápenatého a suspenze nanočástic nulamocného železa do 1x ředěných, 5x ředěných a 10x ředěných roztoků kyselin. Vždy po několika dnech

došlo k měření pH a ORP. Tyto pokusy mají simulovat neutralizaci v podzemí a tedy za nepřítomnosti vzdušného kyslíku. Byla tedy snaha co nejvíce zamezit přístupu kyslíku i během laboratorních pokusů, což je v podmínkách laboratoře evidentně více než obtížné.

3.3.2.1. Příprava vzorků k pokusům

Do reagenčních lahví o objemu 250 ml bylo nepipetováno 100 ml roztoků všech předpřipravených zásobních roztoků kyselin (1x ředěných, 5x ředěných a 10x ředěných). Od každého zásobního roztoku po třech kusech. Celkový počet vzorků byl tedy 27. U těchto vzorků proběhlo měření počátečních hodnot pH a ORP bez přidání neutralizačních činidel.

3.3.2.2. Postup vsádkových experimentů

Nejdříve proběhlo měření pH a ORP u samotných vzorků kyselin bez přidání neutralizačních činidel. Měřilo se pomocí dvou pH-metrů. K prvnímu byla připojena elektroda k měření pH, ke druhému elektroda určená k měření ORP. Pro dosažení co nejpřesnějších výsledků došlo před veškerými měřeními vždy ke kalibraci měřících přístrojů.

Veškerá měření u vsádkových měření nyní, i po přidávání neutralizačních činidel, probíhala na horizontální míchačce. Ta měřené roztoky promíchávala po dobu dvou minut, než došlo k odečtení požadovaných hodnot. Elektrody k měření pH a ORP byly vždy vloženy do vzorku v reagenční lahvi současně a poté pomocí parafilmu utěsněny pro omezení přístupu vzdušného kyslíku.

Po naměření hodnot bylo ke všem vzorkům přidáno určené množství neutralizačního činidla. Tato množství závisela na ředění vzorků kyselin a druhu přidávaného neutralizačního činidla. Podle množství přidávané substance k tomu byly použity skleněné pipety s balónkem, nebo automatické pipetovací nástroje.

Po přidavku neutralizačních činidel do vzorků a jejich utěsnění byly tyto vzorky umístěny na vertikální míchačku. Zde byly ponechány po dobu několika dní, ale ne méně než dva. Za neustálého míchání docházelo k postupnému ustalování chemické rovnováhy ve vzorcích tak, aby bylo možno přistoupit k naplánovaným měřením.

Tento postup byl několikrát opakován, než došlo k neutralizaci vzorků kyselin a pH dospělo do zásadité oblasti. Vzhledem k pomalejšímu průběhu neutralizací pomocí nanočástic nulamocného železa byl k dosažení nárustu pH u této řady pokusů použit větší počet přídavků, než u pokusů s hydroxidy.

3.3.3. Titrace

Druhou sadou experimentů byly potenciometrické titrace. Titrovány byly vzorky 200x ředěných kyselin pomocí 0,01 molárních roztoků hydroxidu sodného a vápenatého. Z výsledků titrací byly sestaveny titrační křivky a stanoveny body ekvivalence.

3.3.3.1. Příprava vzorků a vybavení k titraci

Nejdříve byla připravena titrační aparatura. Na stojan byla pomocí držáků připevněna byreta na odměrný roztok. Pod byretu byla umístěna magnetická míchačka (do vzorku kyseliny v titrační baňce bylo vhozeno magnetické míchadlo). Pro měření pH byl použit zkalibrovaný pH-metr.

Vzorky 200x ředěných roztoků kyselin byly přelity do titračních baněk. Bylo odlito vždy 50 ml roztoku kyselin a do každé titrační baňky se vzorkem vhozeno magnetické míchadlo. Po přidání vzorků do titračních baněk došlo k jejich utěsnění pomocí parafilmu. 0,01 molární roztoky hydroxidu sodného a vápenatého byly přelívány do byret na titračních aparaturách.

3.3.3.2. Postup titrací

Samotná titrace spočívala v postupném přidávání odměrného roztoku (0,01 molární roztok hydroxidu sodného nebo vápenatého) z byrety do vzorků kyselin v titračních baňkách. Za neustálého míchání magnetickou míchačkou a míchadlem došlo, vždy po ustálení chemické rovnováhy, k odečtení hodnoty pH. Ta po celou dobu titrace narůstala až do zásadité oblasti. Naměřené hodnoty byly použity k sestavení titrační křivky a stanovení bodu ekvivalence.

3.3.4. Pokusy se vzorky reálné vody VP26

Tato sada pokusů byla, co se týká postupu a neutralizačních činidel, srovnatelná s těmi vsádkovými. Rozdíl byl pouze v neutralizovaném vzorku, kterým byla znečištěná voda odebrána přímo v lokalitě Stráž pod Ralskem.

3.3.4.1. Příprava vzorků k pokusům

Ze zásobního kontejneru se znečištěnou vodou bylo odlito po 150 ml tohoto vzorku do pěti reagenčních lahví. Pro neutralizaci bylo použito 30 ml 1 molárních roztoků hydroxidu sodného a hydroxidu vápenatého. Roztoku s nanočásticemi nulamocného železa bylo použito jednou 5 ml a jednou 20 ml.

3.3.4.2. Postup pokusů

Nejdříve bylo na horizontální míchačce změřeno pH těchto vzorků bez přidaných neutralizačních činidel. Byl použit zkalibrovaný pH-metr. Poté bylo do čtyřech z nich přidáno předem určené množství neutralizačních činidel. Tedy jednou hydroxidu sodného, jednou hydroxidu vápenatého a dvakrát roztoku nanočástic nulamocného železa (vždy různého objemu). Pátý vzorek byl ponechán bez přídavku jako slepý vzorek. Poté byly vzorky umístěny po tři dny na vertikální míchačce.

Množství přidávaného 1 molárního roztoku hydroxidu bylo v obou případech 30 ml. To bylo určeno podle množství roztoku hydroxidů nutných k neutralizaci vzorků roztoků kyselin. První přidávané množství suspenze nanočástic nulamocného železa bylo pouhých 5 ml. Toto množství bylo určeno výpočtem (příloha 3) tak, aby síla přidané suspenze odpovídala přibližně síle přidávaných hydroxidů. Menší množství by k neutralizaci mělo teoreticky stačit. Bohužel bez známé analýzy tohoto vzorku a znalosti jeho pufrací kapacity nebylo jisté, jestli dojde k úplné neutralizaci. Proto došlo i k druhému a většímu přidání suspenze, tentokrát 20 ml.

Po této době bylo opět změřeno pH stejným postupem jako u vsádkových experimentů. Výsledné hodnoty byly porovnány se vsádkovými experimenty.

3.3.4.3. Filtrace a analýza vzorků

Po provedeném měření neutralizovaných vzorků došlo k jejich filtraci. Po odstranění sraženin byl zbylý čirý roztok okyselen kyselinou dusičnou a zaslán na analýzu do akreditované laboratoře Aquatest a.s. Ta je vybavena emisním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Na tomto spektrometru došlo ke stanovení obsahu kovů ve všech neutralizovaných vzorcích.

Přefiltrované sraženiny byly ponechány k možnému vážení a dalšímu možnému zkoumání, například v rámci navazujícího ročníkového projektu či diplomové práce.

4. Výsledky a diskuze

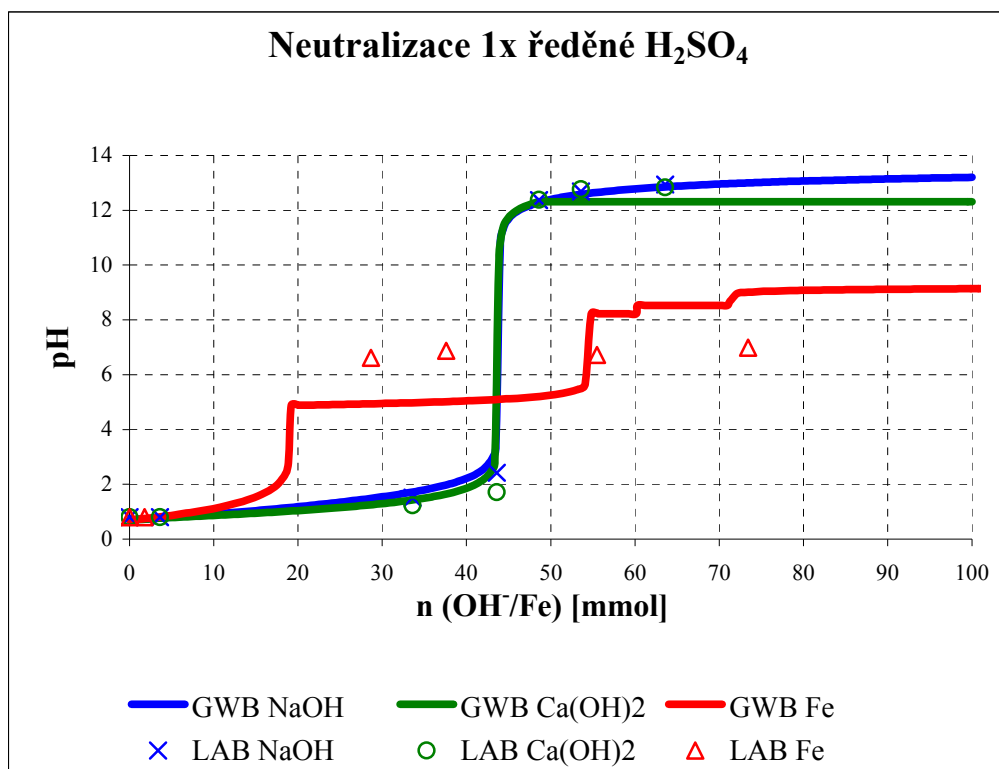
V této kapitole je možné najít veškeré podstatné výsledky, které byly získány modelováním zadaného problému a následně i laboratorními experimenty. Jedná se o výsledky v podobě textové, číselné a grafické. Nejdůležitější a pro zkoumaný problém nejpřínosnější hodnoty získané jednak modelováním v programu GWB, jednak laboratorními experimenty byly mezi sebou srovnány. Tyto hodnoty se mezi sebou většinou drobně lišily. To mohlo být zaviněno rozdílným přístupem k řešení problému nebo, při laboratorních experimentech, nepřesnostmi měření a vlivy z okolí. Ve většině případů byly tyto odchylky minimální a přijatelné. Docházelo-li mezi oběmi metodami k větším a nezanedbatelným odchylkám ve výsledcích, bylo uvedeno možné vysvětlení tohoto problému.

4.1. Výsledky vsádkových experimentů

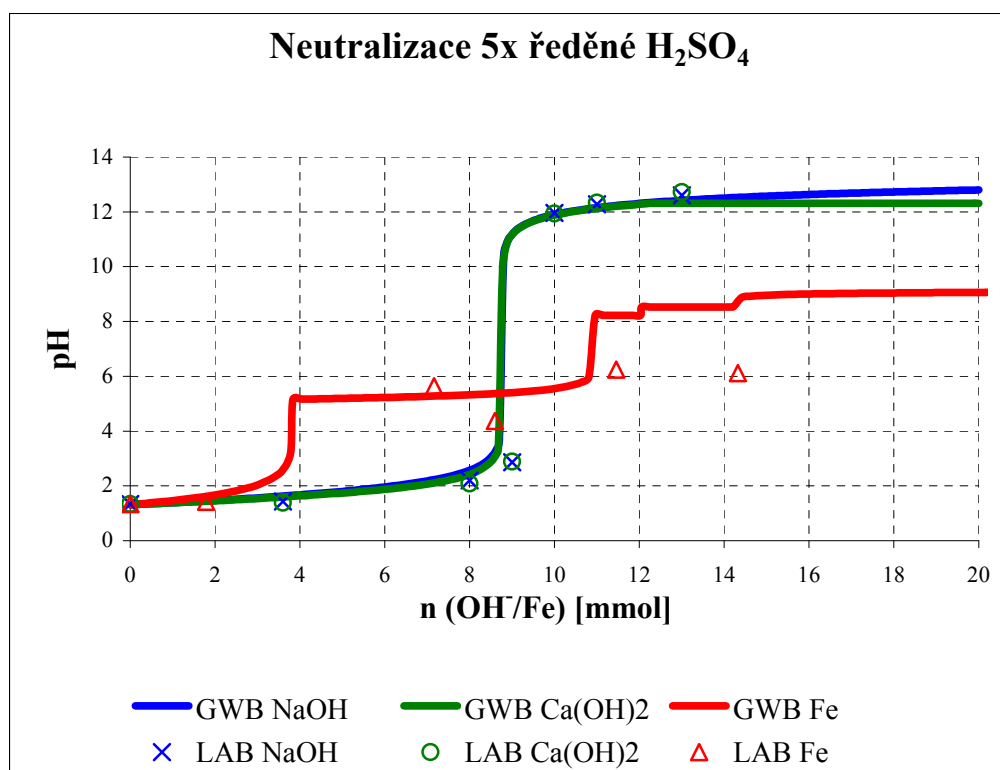
Prvními zpracovanými výsledky byly hodnoty získané vsádkovými experimenty. Ty byly modelovány v programu GWB a následně došlo i k reálným experimentům. V této kapitole jsou takto získané hodnoty graficky srovnávány a interpretovány. Jsou zde grafy pro jednotlivé roztoky kyselin a jejich neutralizaci pomocí roztoků hydroxidu sodného, hydroxidu vápenatého a suspenzí nZVI. Tyto grafy znázorňují měnící se hodnoty pH. U jednotlivých neutralizací jsou uvedeny změny v hodnotách ORP, jejich přesná grafická interpretace je k nalezení v příloze.

V samotných grafech jsou uvedeny veškeré hodnoty získané z modelování i z laboratorních experimentů. Barevné křivky znázorňují průběh neutralizace simulovaný v programu GWB. Jednotlivé barevné body potom reprezentují naměřené hodnoty pH po postupných přidavcích neutralizačního činidla v laboratoři. Konkrétně je ve grafech uváděna závislost rostoucího pH na přidávaném látkovém množství hydroxidových aniontů.

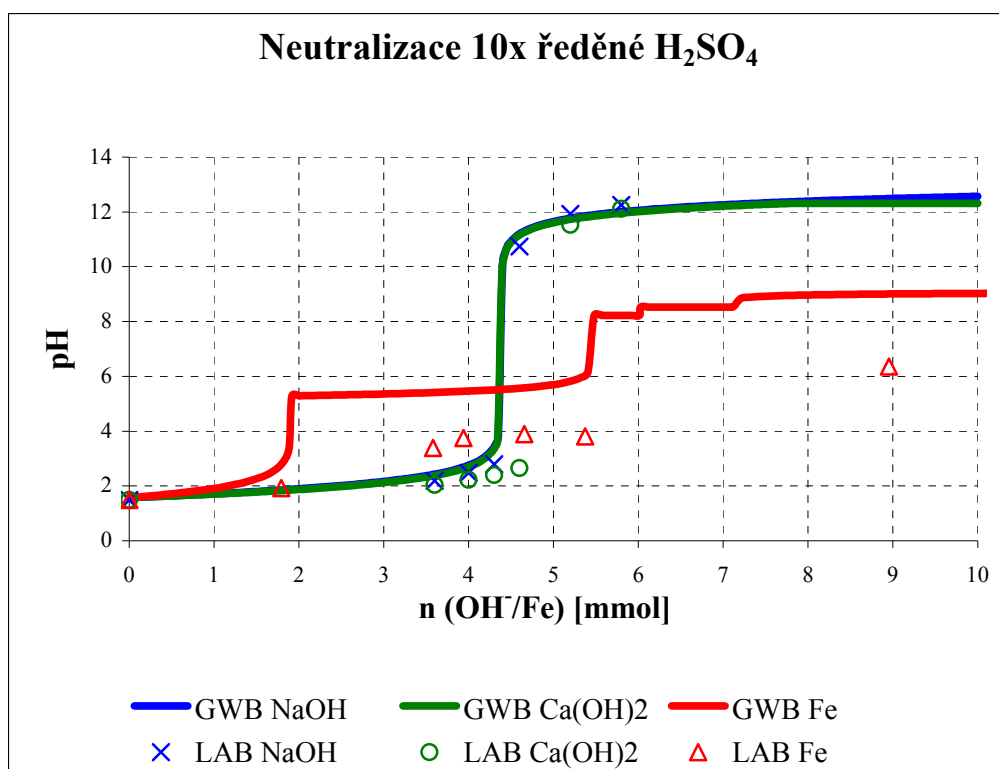
4.1.1. Neutralizace kyseliny sírové



Obr. 9 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny sírové



Obr. 10 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny sírové



Obr. 11 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny sírové

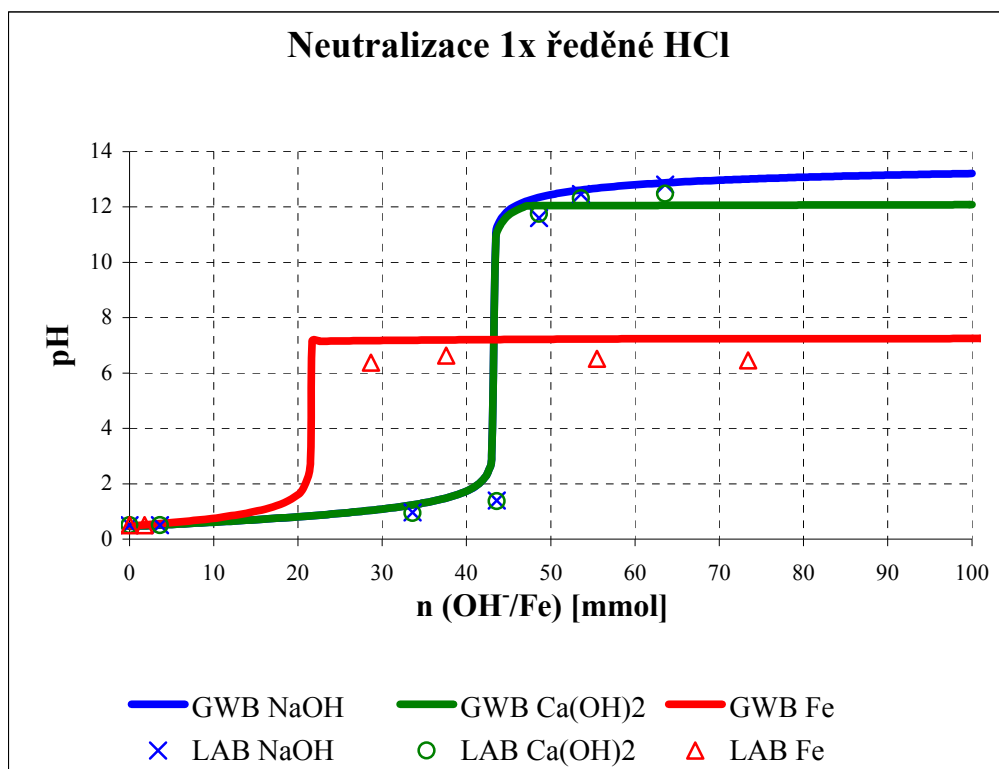
Grafy na obrázcích 9, 10 a 11 znázorňují rostoucí hodnoty pH po přidání jednotlivých neutralizačních činidel po řadě do 1x ředěného, 5x ředěného a 10x ředěného vzorku kyseliny sírové. Při neutralizacích hydroxidy hodnota pH pomalu stoupá a při určitém množství přidaného hydroxidu dochází k jejímu prudkému nárůstu. Toto množství se různí podle ředění vzorků a lze ho vyčíst v příslušných grafech. Poté pH opět pozvolna roste, až dojde k ustálení jeho hodnoty. Hodnoty naměřené v laboratoři se s těmi modelovanými téměř dokonale shodují a shodují se i průběhy neutralizací pomocí hydroxidu sodného a hydroxidu vápenatého. Jemné odlišnosti u některých naměřených bodů mohou být způsobeny reakcí vzorku s atmosférou. Byla sice snaha této reakci pokud možno co nejvíce zabránit, to ale bylo při pokusech a měřeních v laboratorních podmínkách neproveditelné.

Nárůst pH při neutralizaci pomocí nZVI byl celkově pozvolnější a k prudším vzrůstům jeho hodnoty docházelo vícekrát, avšak nikdy o tak velkou hodnotu jako při neutralizaci pomocí hydroxidů. Důvodem tohoto schodového efektu nejspíš bylo formování sraženin ve vzorku v průběhu reakce. Naměřené hodnoty s těmi modelovanými příliš nekorespondují. To je s největší pravděpodobností

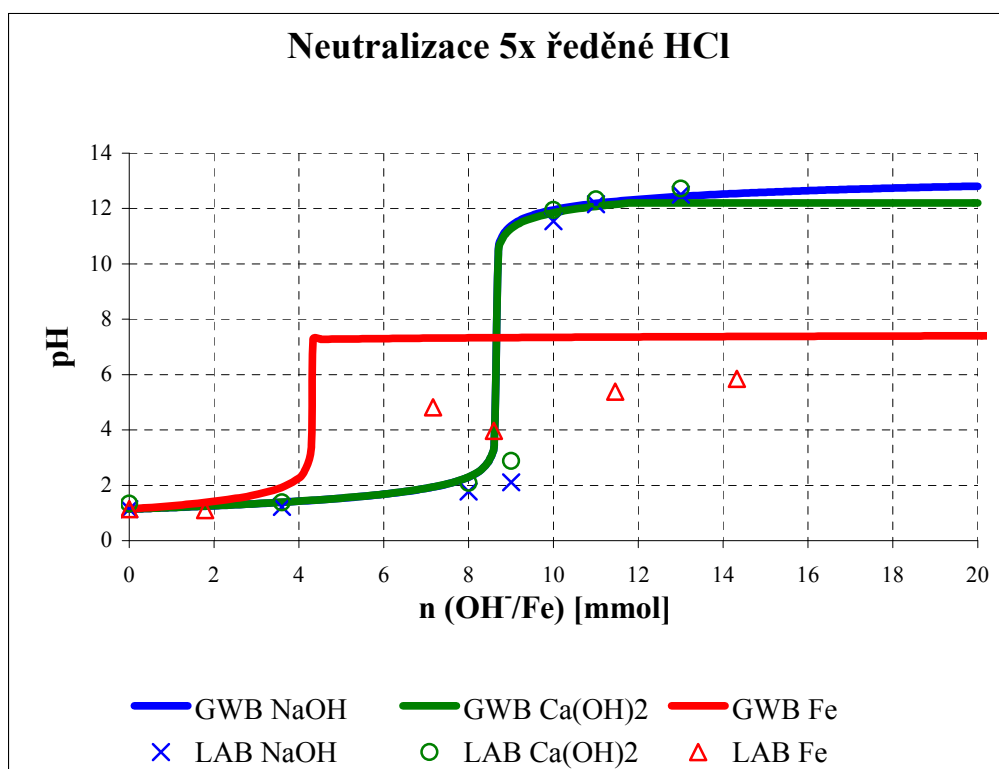
zapříčiněno kontaktem se vzdušným kyslíkem a oxidem uhličitým při laboratorních experimentech, kterému i při velké snaze nebylo možno zcela zabránit. Také je možné, že při laboratorních experimentech nezreagovalo všechno přidávané množství nZVI, narozdíl od modelovaného experimentu, kdy to GWB předpokládá. Celková hodnota pH sice nevzrostla tak jako při neutralizaci pomocí hydroxidů, ale i tak se pohybovala v zásadité oblasti.

Kromě pH se při neutralizaci měnila i hodnota ORP. Ta s narůstajícími přídávky neutralizačních činidel klesala. Počáteční hodnoty se u všech tří vzorků pohybovaly kolem hodnoty 800 mV. Při neutralizaci hydroxidy ORP postupně klesalo téměř k nulové hodnotě. V případě nZVI se ORP dostalo až do záporných hodnot přes -500 mV. Grafické zobrazení tohoto poklesu se nachází v příloze 4. Rozdíly mezi hodnotami získanými modelováním a těmi měřenými jsou, zvláště v případě neutralizace pomocí nZVI, znatelnější než u pH. Důvodem je s největší pravděpodobností opět kontakt vzorku s atmosférou při laboratorním měření.

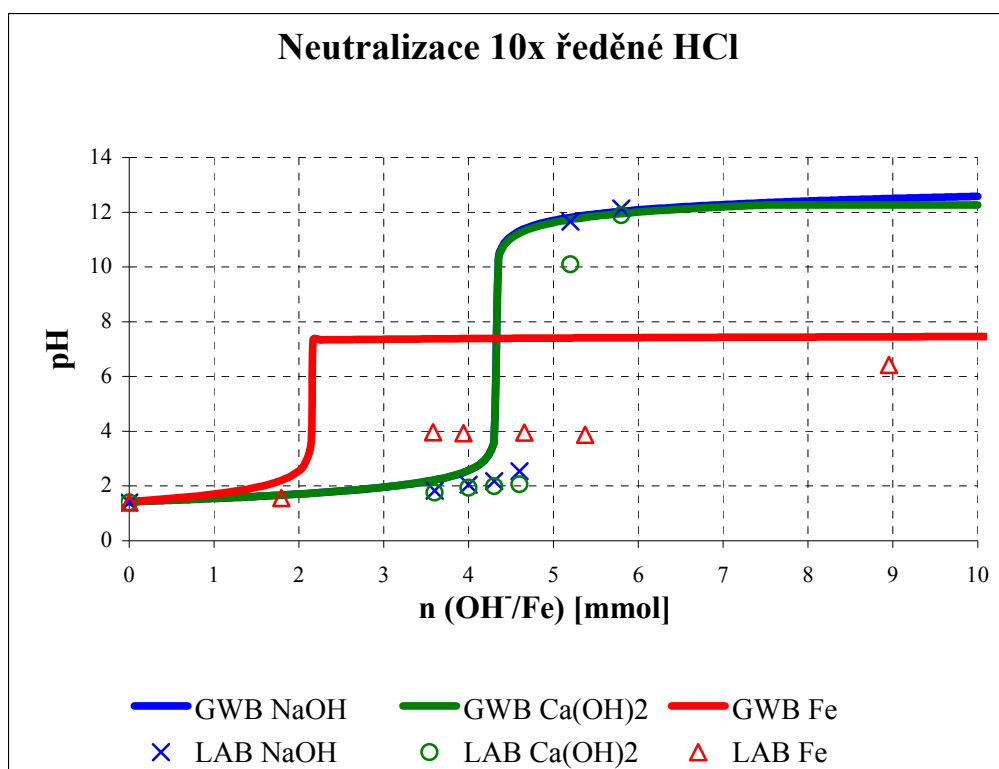
4.1.2. Neutralizace kyseliny chlorovodíkové



Obr. 12 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny chlorovodíkové



Obr. 13 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny chlorovodíkové



Obr. 14 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny chlorovodíkové

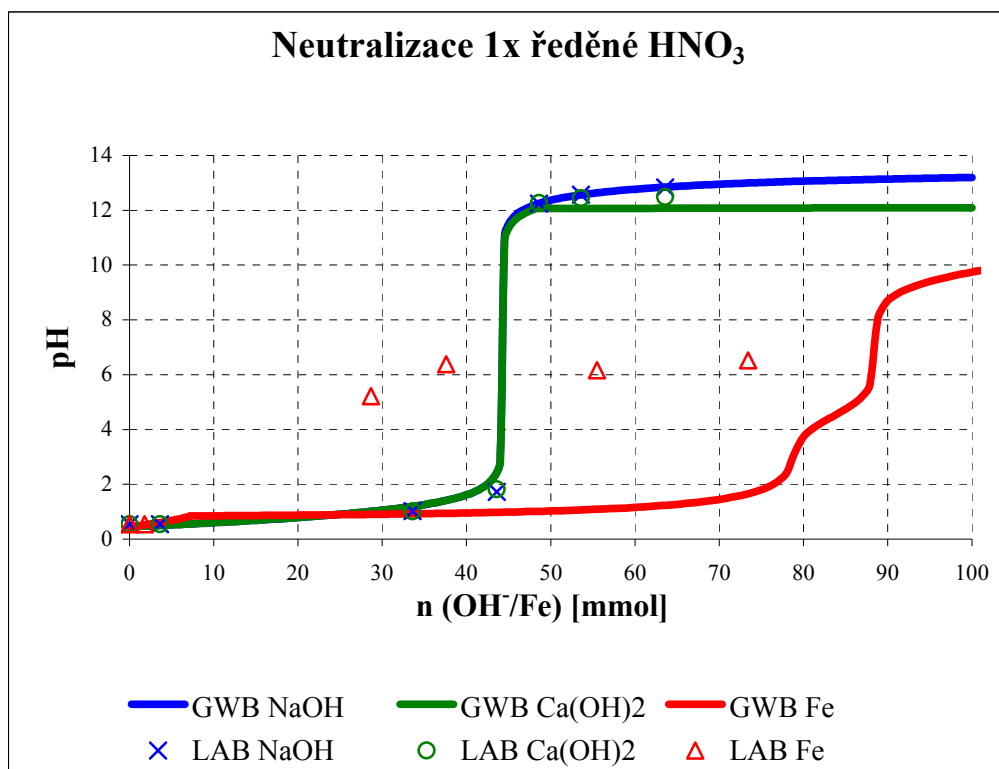
Grafy na obrázcích 12, 13 a 14 znázorňují rostoucí hodnoty pH po přidání jednotlivých neutralizačních činidel po řadě do 1x ředěného, 5x ředěného a 10x ředěného vzorku kyseliny chlorovodíkové. Při neutralizaci hydroxidy hodnota pH pomalu stoupá a při určitém množství přidaného hydroxidu dochází k jejímu prudkému nárůstu stejně jako v případě kyseliny sírové. Toto množství se různí podle ředění vzorků a lze ho vyčíst z výše umístěných grafů. Poté pH opět pozvolna roste, až dojde k ustálení jeho hodnoty. Hodnoty naměřené v laboratoři se s těmi modelovanými téměř dokonale shodují a shodují se i průběhy neutralizací pomocí hydroxidu sodného a hydroxidu vápenatého. Jemné odlišnosti u některých naměřených bodů mohou být opět způsobeny reakcí vzorku s atmosférou. Byla sice snaha této reakci pokud možno co nejvíce zabránit, to ale bylo při pokusech a měřeních v laboratorních podmínkách neproveditelné.

Na rozdíl od vzorku kyseliny sírové, u kterého byl průběh neutralizace pozvolnější a tvořilo ho více schodů, je průběh neutralizace vzorků kyseliny chlorovodíkové za použití nZVI rychlejší. Naměřené hodnoty s těmi modelovanými opětovně příliš nekorrespondují. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno kontaktem se vzdušným kyslíkem a oxidem uhličitým

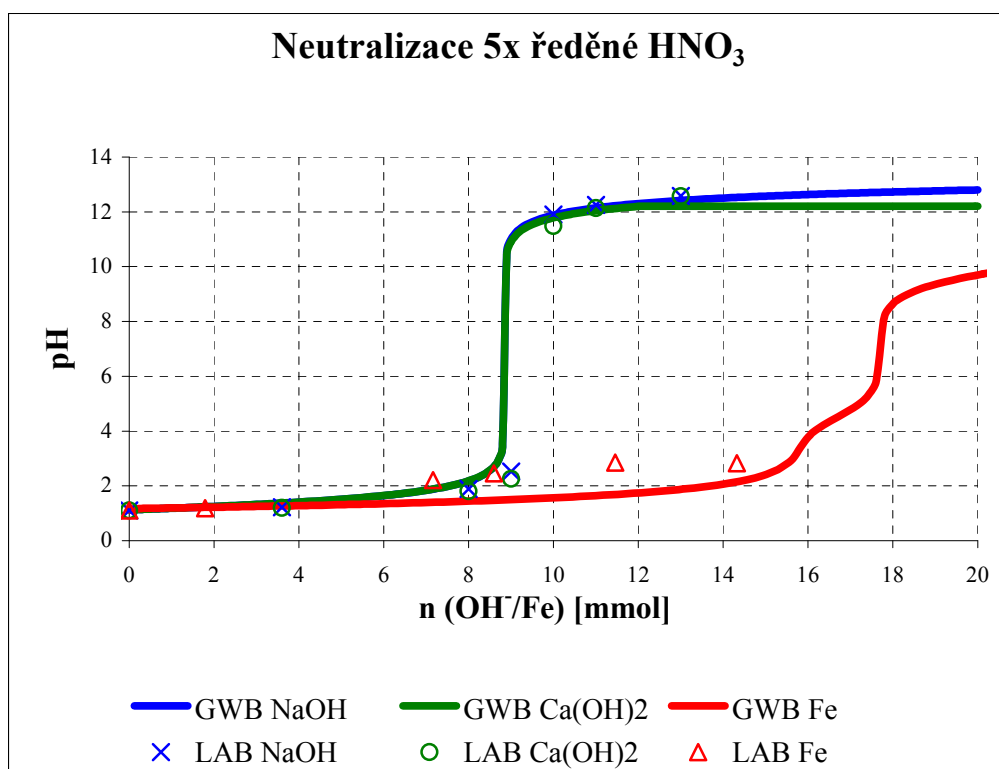
při laboratorních experimentech, kterému i při velké snaze nebylo možno zcela zabránit. Také je možné, že při laboratorních experimentech nezreagovalo všechno přidávané množství nZVI, narozdíl od modelovaného experimentu, kdy to GWB předpokládá. Výsledné pH se pohybuje v zásadité oblasti ,přesto že je jeho hodnota znovu nižší než v případě neutralizace hydroxidy.

Kromě pH se při neutralizaci měnila i hodnota ORP. Ta s narůstajícími přídávky neutralizačních činidel klesala. Počáteční hodnoty se jako v případě kyseliny sírové pohybovaly u všech tří vzorků kolem hodnoty 800 mV. Při neutralizaci hydroxidy ORP postupně klesalo téměř k nulové hodnotě. V případě nZVI se ORP dostalo až do záporných hodnot přibližně -500 mV. Grafické zobrazení tohoto poklesu se nachází v příloze 5. Rozdíly mezi hodnotami získanými modelováním a těmi měřenými jsou, zvláště v případě neutralizace pomocí nZVI, znatelnější než u pH. Důvodem je s největší pravděpodobností opět kontakt vzorku s atmosférou při laboratorním měření.

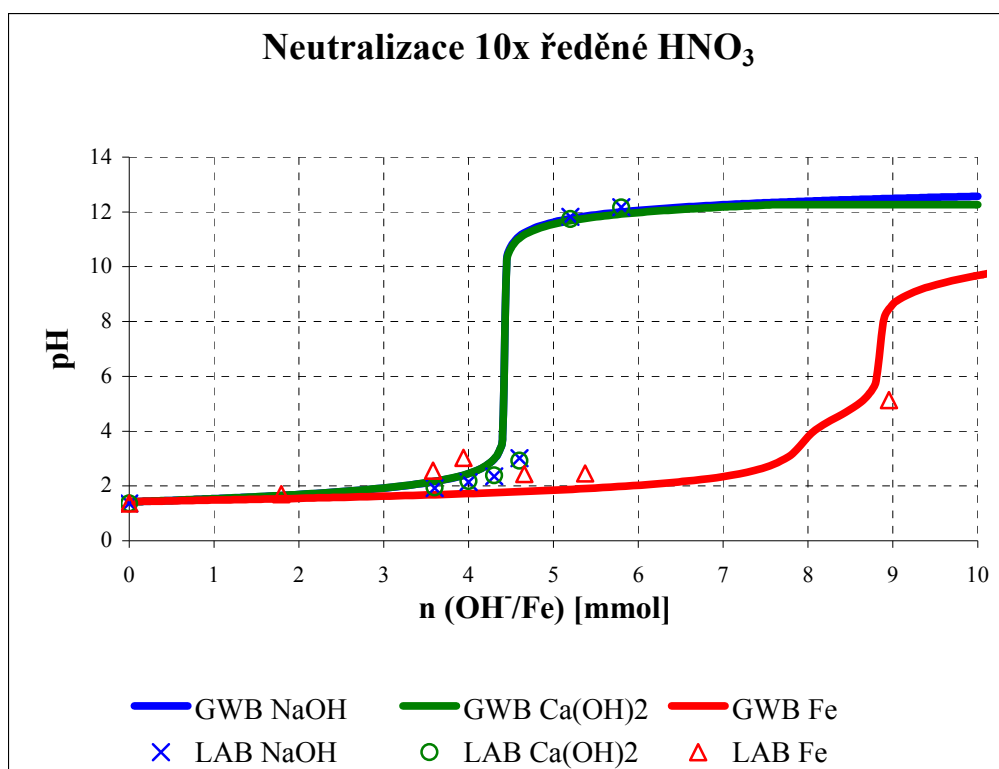
4.1.3. Neutralizace kyseliny dusičné



Obr. 15 Graf průběhu neutralizace 1x ředěné kyseliny dusičné



Obr. 16 Graf průběhu neutralizace 5x ředěné kyseliny dusičné



Obr. 17 Graf průběhu neutralizace 10x ředěné kyseliny dusičné

Grafy na obrázcích 15, 16 a 17 znázorňují rostoucí hodnoty pH po přidání jednotlivých neutralizačních činidel po řadě do 1x ředěného, 5x ředěného a 10x ředěného vzorku kyseliny dusičné. Při neutralizacích hydroxidy hodnota pH pomalu stoupá a při určitém množství přidaného hydroxidu dochází k jejímu prudkému nárůstu stejně jako v případě kyseliny sírové a chlorovodíkové. Toto množství se různí podle ředění vzorků a lze ho vyčíst z výše umístěných grafů. Poté pH opět pozvolna roste, až dojde k ustálení jeho hodnoty. Hodnoty naměřené v laboratoři se s těmi modelovanými téměř dokonale shodují a shodují se i průběhy neutralizací pomocí hydroxidu sodného a hydroxidu vápenatého. Jemné odlišnosti u některých naměřených bodů mohou být opět způsobeny reakcí vzorku s atmosférou. Byla sice snaha této reakci pokud možno co nejvíce zabránit, to ale bylo při pokusech a měřeních v laboratorních podmínkách neproveditelné.

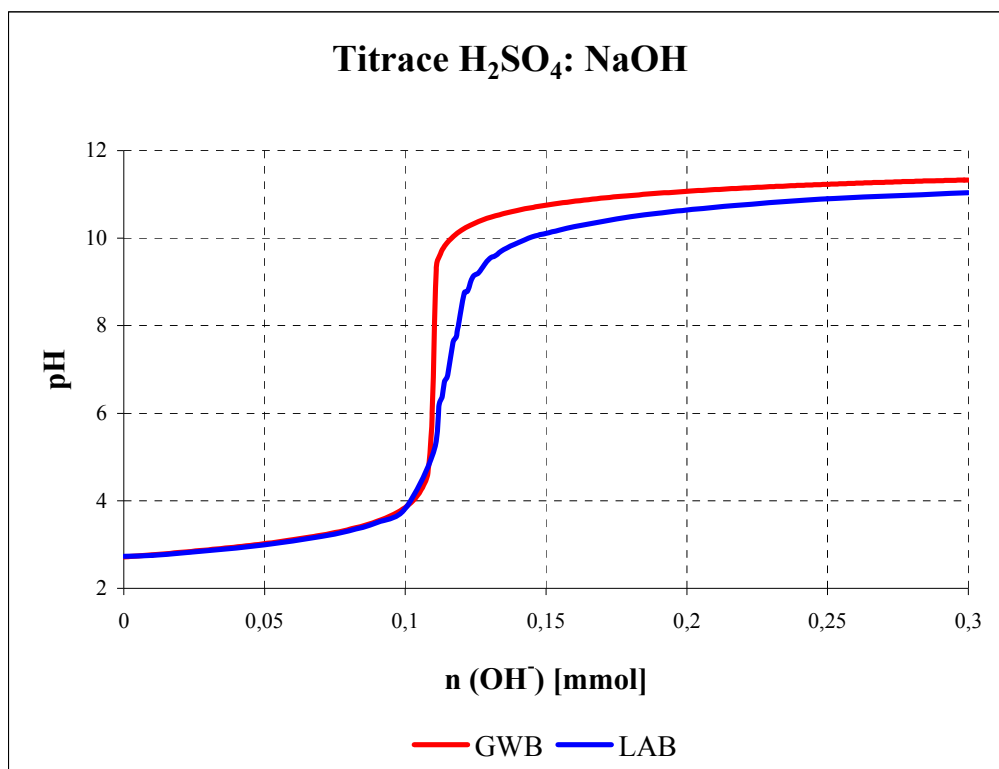
Průběh neutralizace této kyseliny za použití nZVI byl oproti dvěma předešlým kyselinám nejvíce pozvolný. Výsledná hodnota pH je oproti kyselině sírové a chlorovodíkové také vyšší, přibližně 11. Ve výše uvedených grafech toto ustálení není patrné, jelikož k němu došlo až při vyšším přidávku nZVI a tyto grafy by poté tak věrně nezobrazily srovnání neutralizace právě pomocí nZVI

a hydroxidů. Grafické znázornění celého průběhu je ale možné najít v příloze 7. Kromě 1x ředěného vzorku se hodnoty získané modelováním a hodnoty získané měřením v laboratoři celkem shodují. Zbylé naměřené hodnoty, které se nacházejí na již zmiňovaných grafech v příloze ale nikoli. To je opět s největší pravděpodobností zapříčiněno kontaktem se vzdušným kyslíkem a oxidem uhličitým při laboratorních experimentech, kterému se i při velké snaze nebylo možno vyvarovat. Také je možné, že při laboratorních experimentech nezreagovalo všechno přidávané množství nZVI, narozdíl od modelovaného experimentu, kdy to GWB předpokládá.

Kromě pH se při neutralizaci měnila i hodnota ORP. Ta s narůstajícími přídávky neutralizačních činidel klesala. Počáteční hodnoty se pohybovaly u všech tří vzorků kolem hodnoty 1100 mV. Při neutralizaci hydroxidy ORP postupně klesalo téměř k nulové hodnotě. V případě nZVI se ORP dostalo až do záporných hodnot přibližně -700 mV. Grafické zobrazení tohoto poklesu se nachází v příloze 6. Rozdíly mezi hodnotami získanými modelováním a těmi měřenými jsou, zvláště v případě neutralizace pomocí nZVI, znatelnější než u pH. Důvodem je s největší pravděpodobností, jako ve všech předešlých případech, kontakt vzorku s atmosférou při laboratorním měření.

4.2. Výsledky titrací

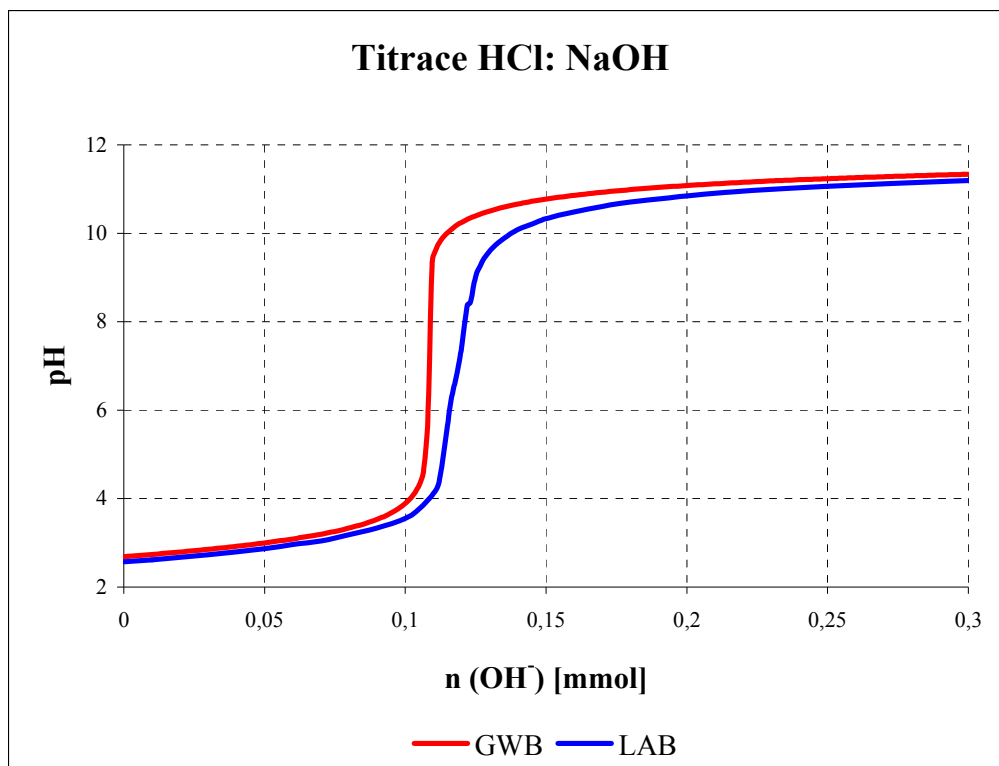
Další sadou pokusů byly titrace roztoků kyselin hydroxidem sodným a v případě kyseliny sírové i hydroxidem vápenatým. V této kapitole jsou výsledky modelování a měření opět graficky porovnány a interpretovány.



Obr. 18 Graf průběhu titrace kyseliny sírové

Graf na obrázku 18 zobrazuje průběh titrace kyseliny sírové roztokem hydroxidu sodného. Je vidět, že průběh získaný laboratorními pokusy a měřením je oproti tomu modelovanému pomalejší. To je nejpravděpodobněji způsobeno pufrováním vzorku při laboratorních experimentech. K tomu došlo kontaktem vzorku s atmosférou a jeho reakcí s oxidem uhličitým při přípravě a průběhu titrace. I když byla snaha tomuto kontaktu co nejvíce zamezit, naprostá izolace vzorku od takovéto reakce je při laboratorních experimentech a měřeních neproveditelná.

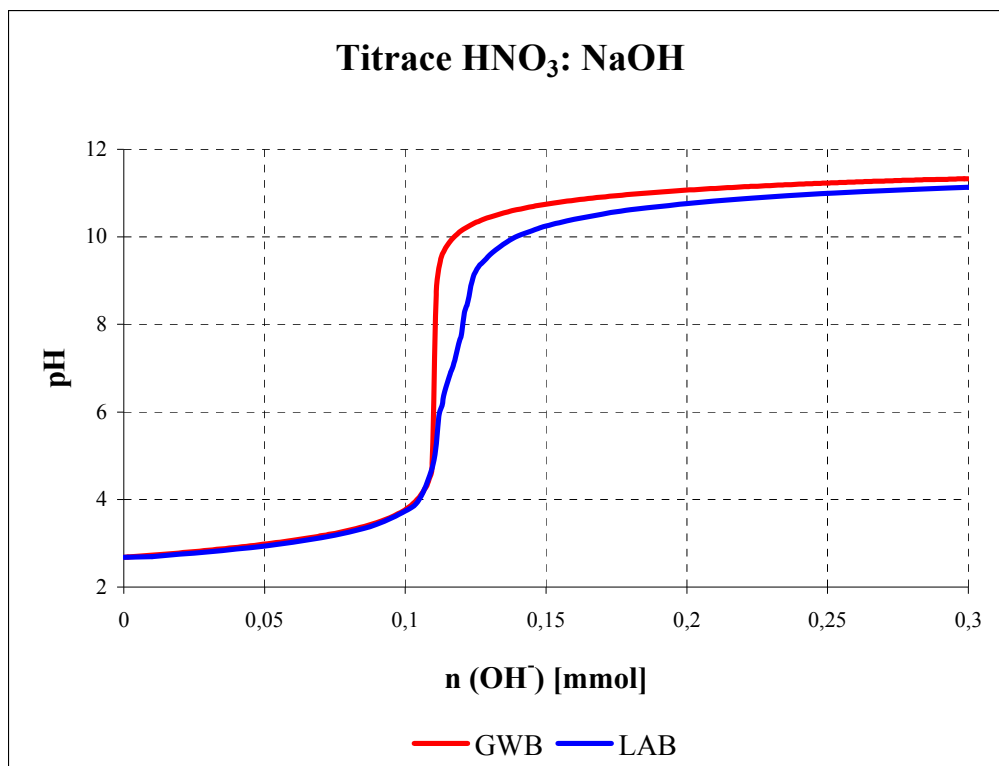
Nebylo nutné stanovit přesný bod ekvivalence. Jeho hodnota by se v tomto případě pohybovala přibližně kolem 7.



Obr. 19 Graf průběhu titrace kyseliny chlorovodíkové

Graf na obrázku 19 zobrazuje průběh titrace kyseliny chlorovodíkové roztokem hydroxidu sodného. Stejně jako v předchozím případě je z průběhu vidět, že ten získaný laboratorními pokusy a měřením je oproti tomu modelovanému pomalejší. To je nejpravděpodobněji opět způsobeno pufrováním vzorku při laboratorních experimentech. K tomu došlo kontaktem vzorku s atmosférou a jeho reakcí s oxidem uhličitým při přípravě a průběhu titrace. I když byla snaha tomuto kontaktu co nejvíce zamezit, naprostá izolace vzorku od takovéto reakce je při laboratorních experimentech a měřeních neproveditelná.

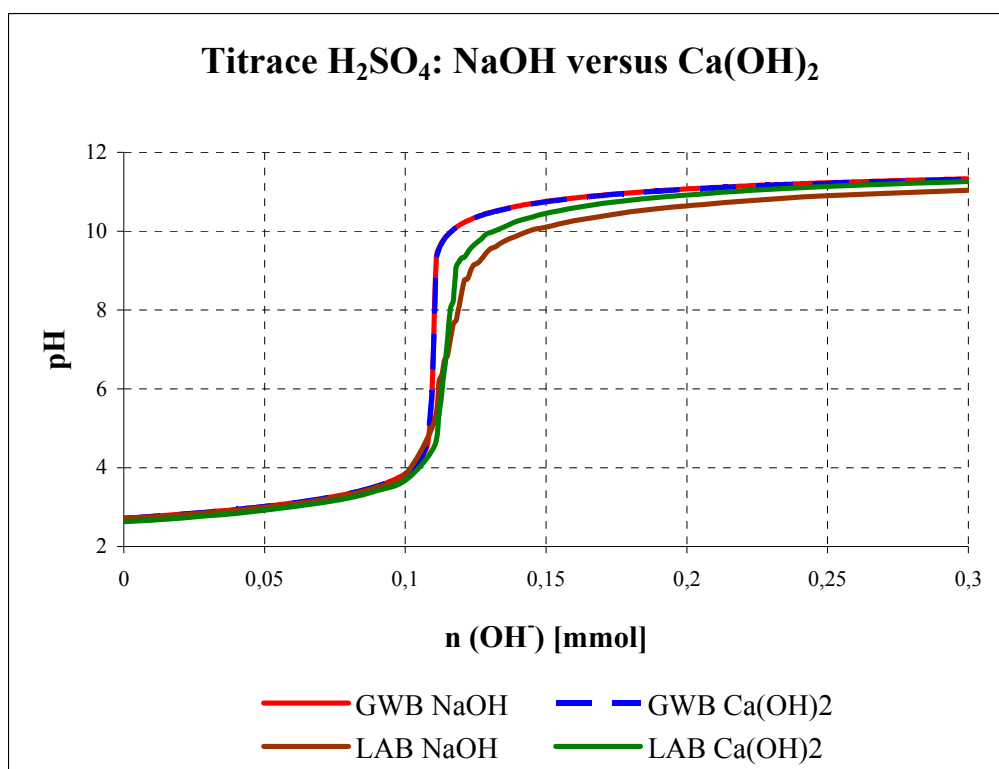
opětovně nebylo nutné stanovit přesný bod ekvivalence. Jeho hodnota by se jako v předchozím případě pohybovala přibližně kolem 7.



Obr. 20 Graf průběhu titrace kyseliny dusičné

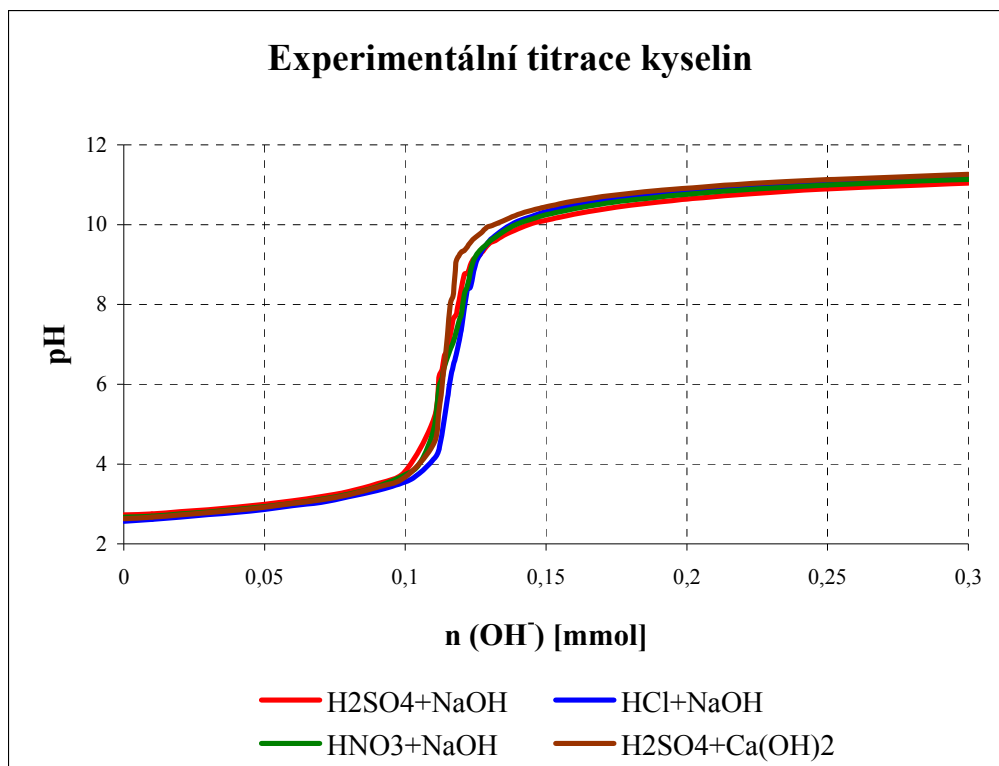
Graf na obrázku 20 zobrazuje průběh titrace kyseliny dusičné roztokem hydroxidu sodného. Stejně jako v obou předchozích případech je z průběhu vidět, že ten získaný laboratorními pokusy a měřeními je oproti tomu modelovanému pomalejší. To je nejpravděpodobněji znovu způsobeno pufrováním vzorku při laboratorních experimentech. K tomu došlo kontaktem vzorku s atmosférou a jeho reakcí s oxidem uhličitým při přípravě a průběhu titrace. I když byla snaha tomuto kontaktu co nejvíce zamezit, naprostá izolace vzorku od takovéto reakce je při laboratorních experimentech a měřeních neproveditelná.

Opět nebylo nutné stanovit přesný bod ekvivalence. Jeho hodnota by se jako v předchozích případech pohybovala přibližně kolem 7.



Obr. 21 Grafické srovnání titrace kyseliny sírové hydroxidem sodným a vápenatým

Graf na obrázku 21 srovnává průběh titrace kyseliny sírové pomocí hydroxidu sodného a pomocí hydroxidu vápenatého. Hodnoty získané modelováním se téměř dokonale překrývají, hodnoty získané měřením v laboratoři už tolik ne, ale jsou si značně podobné. Důvod rozdílnosti modelovaných a experimentálně získaných průběhů je nejspíš opět způsoben kontaktem s atmosférou.



Obr. 22 Grafické srovnání průběhů všech titrací

V grafu na obrázku 22 jsou srovnány průběhy titrací všech kyselin. Jedná se o hodnoty získané laboratorními experimenty a měřením. Je na nich vidět, že tyto průběhy se od sebe příliš neodlišují. Důvodem této shody je nejspíše velká ředění použitých vzorků kyselin.

Pro výsledky z modelování nebylo nutné toto srovnání uvádět, protože se všechny průběhy téměř dokonale překrývaly.

4.3. Výsledky experimentů s VP26

Neutralizace reálných vzorků znečištěné vody probíhaly pouze v laboratoři. Mezi výsledky jsou k nalezení naměřené hodnoty pH po přidavcích neutralizačních činidel. Také je zde srovnání těchto hodnot s hodnotami naměřenými po shodných přidavcích do 1x ředěného roztoku kyseliny sírové. Posledními výsledky této sady experimentů je vyhodnocení analýzy vzorků na přítomnost kovů a její srovnání jejich obsahu před, a po přidavcích neutralizačních činidel.

4.3.1 Srovnání s roztokem kyseliny sírové

Srovnání hodnot pH při získaných neutralizací reálné znečištěné vody VP26 a neutralizaci vzorku 1x ředěné kyseliny sírové je v tabulce 1. Jsou zde porovnány hodnoty získané experimentálně i hodnoty získané modelováním.

Tab. 1 Srovnání pH vzorků 1x ředěné H_2SO_4 a reálné vody VP26

Vzorek	H_2SO_4 (laboratorní)	H_2SO_4 (modelovaná)	VP26
pH bez přidavku	0,801	0,699	1,932
pH po přidavku 30 ml NaOH	1,509	1,544	4,140
pH po přidavku 30 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$	1,240	1,298	4,021
pH po přidavku 5 ml nZVI	nenaměřeno	2,109	4,578
pH po přidavku 20 ml nZVI	6,985	8,924	6,666

Důvod odlišnosti modelovaných a experimentálně získaných hodnot pH vzorku kyseliny sírové byl už uveden v kapitole 4.1.1. Pro tuto kapitolu je podstatná odlišnost mezi vzorky kyseliny sírové a vzorky VP26. Ta je způsobena rozdílným složením obou porovnávaných vzorků. Vzorek VP26 má jiný obsah síranů než připravený vzorek kyseliny sírové a obsahuje i řadu dalších kontaminantů. Z naměřených hodnot je ale i přes jejich odlišnost vidět, že dochází k neutralizaci vzorku VP26. Dá se tedy říci, že potřebné množství neutralizačního

čínidla pro neutralizaci znečištěné vody VP26 přibližně odpovídá množství nutnému k neutralizaci vzorku kyseliny sírové.

4.3.2. Analýza obsahu kovů

V této kapitole jsou uvedeny měnící se množství některých kontaminantů, převážně kovů, ve vzorku VP26, které při neutralizaci přecházejí do méně toxické formy a tvoří sraženiny.

Tato kapitola se zaměřila na vyhodnocení obsahu pouze těch nejpodstatnějších kontaminantů. Grafické znázornění obsahu všech kontaminantů a jejich hmotnostní koncentrace je k nalezení v příloze 8.

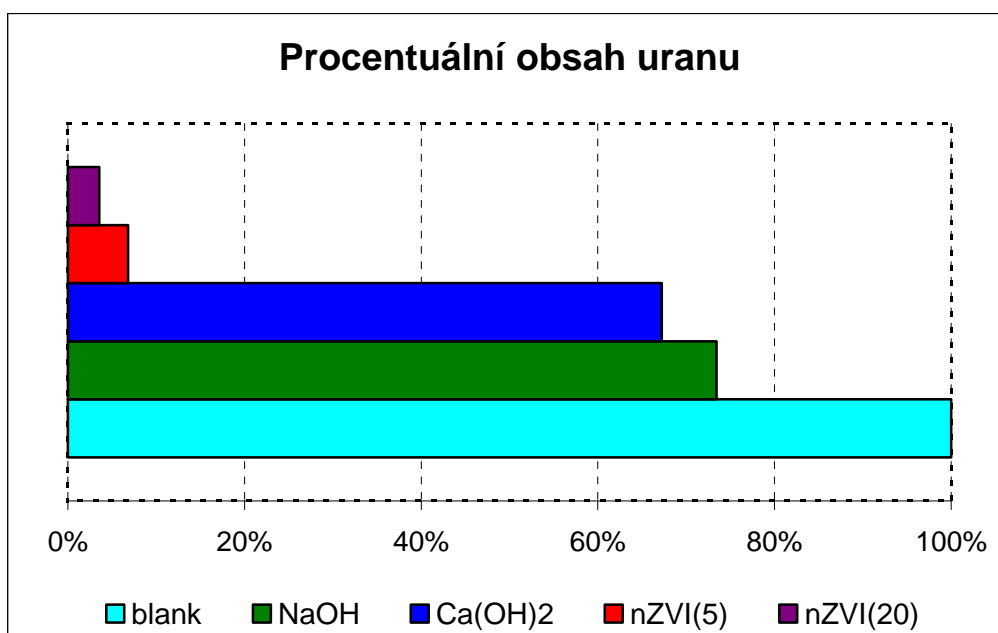
Jako nejpodstatnější zástupce kontaminantů jsou zde uváděny uran, hliník, chrom a zinek. V tabulce 2 jsou jejich hmotnostní koncentrace a na obrázcích 23, 24, 25 a 26 jsou graficky zobrazeny procentuální úbytky jednotlivých kontaminantů po přidání neutralizačních činidel. Blank značí slepý vzorek, tedy vzorek bez přídavku neutralizačního činidla. nZVI(5) a nZVI(20) znamenají pěti a dvaceti mililitrové přídavky tohoto neutralizačního činidla

Z grafů je patrné, že největších úbytků kontaminantů došlo při neutralizaci pomocí nZVI. Důvodem je nejspíše schopnost nZVI snižovat ORP a vytvářet s kontaminaty sraženiny. Důležitou roli hraje i adsorpce na povrchu částic železa.

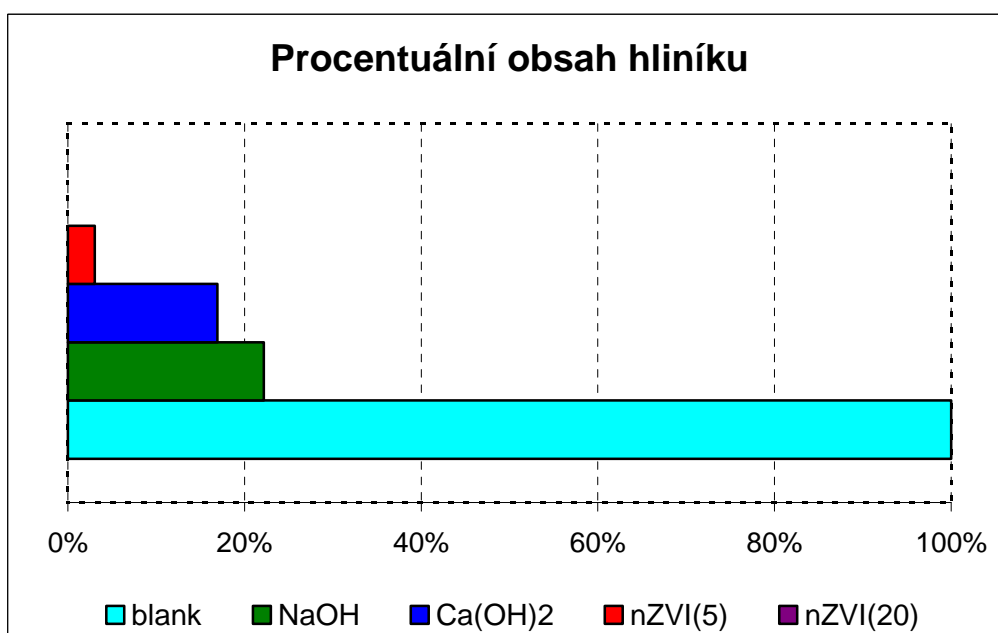
Z grafu a hodnot v tabulce v příloze 8 se dá vyčíst, že po neutralizaci ne u všech kontaminantů klesla jejich koncentrace. V některých výmečných případech se tyto hodnoty neměnily, nebo dokonce koncentrace vzrostla. Tyto případy jsou však ojedinělé a neutralizace se dají hodnotit víceméně pozitivně.

Tab. 2 Hmotnostní koncentrace uranu ve vzorku VP26

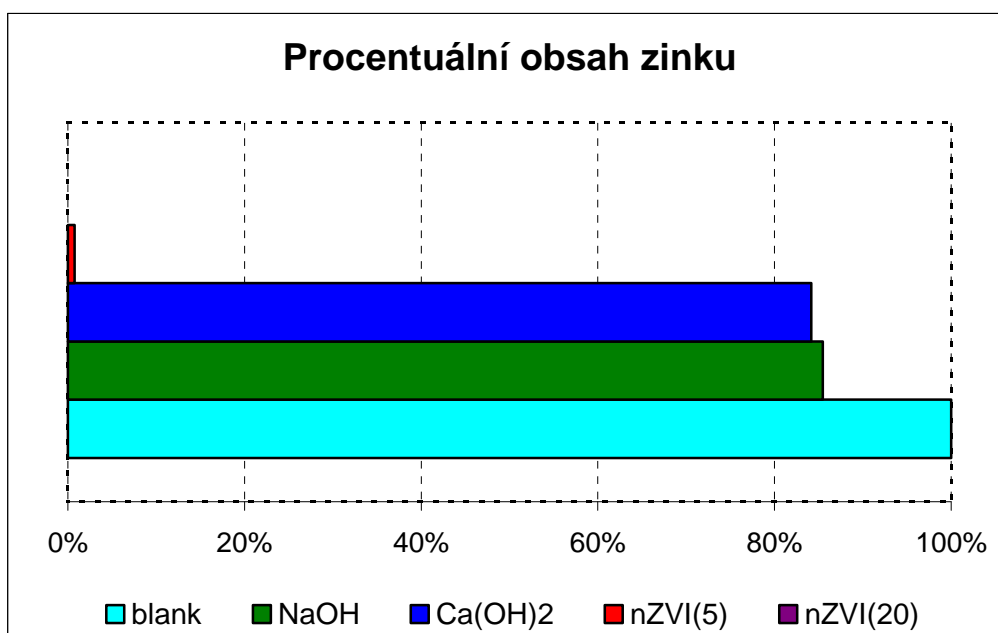
	blank	NaOH	Ca(OH) ₂	nZVI(5)	nZVI(20)
U [mg/l]	24,1	17,7	16,2	1,64	0,86
Al [mg/l]	2420	537	410	73,8	0,9560
Zn [mg/l]	38,5	32,9	32,4	0,298	0
Cr [mg/l]	6,41	0,217	0,125	0	0



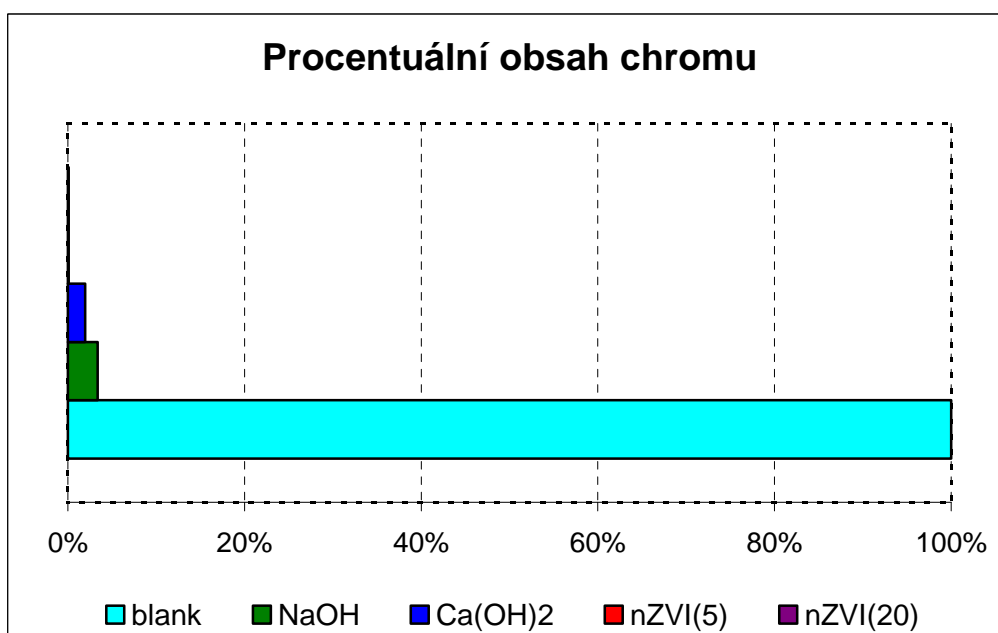
Obr. 23 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci



Obr. 24 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci



Obr. 25 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci



Obr. 26 Procentuální úbytek uranu při neutralizaci

5. Závěry

Jak již bylo v úvodu napsáno, tato práce se zaměřila na studium neutralizačních procesů za použití různých činidel. Byly to hydroxid sodný, hydroxid vápenatý a nanočástice nulamocného železa. Tyto neutralizace byly jednak modelovány pomocí programu The Geochemist's Workbench, jednak i experimentálně odzkoušeny.

Co se týká neutralizace hydroxidem sodným a hydroxidem vápenatým, bylo srovnání modelovaných a experimenty získaných výsledků velmi uspokojující. Namodelované a naměřené hodnoty se v drtivé většině případů takřka shodovaly. Při neutralizaci pomocí nZVI už tato konfrontace tak úspěšná nebyla. To mohlo mít různé důvody, jako například kontakt vzorku s atmosférou při laboratorních experimentech, nebo že GWB předpokládal spotřebu veškerých přidávaných nZVI. I tak se dá veškeré srovnání brát veskrze pozitivně.

Samotné neutralizace pomocí obou zmiňovaných hydroxidů měly téměř totožný průběh. K přibližným shodám docházelo u výsledných hodnot pH, ORP a množství potřebného neutralizačního činidla. Výsledné pH získané neutralizací pomocí hydroxidů ve většině případů notně převyšovalo výsledné pH získané neutralizací pomocí nZVI. Naopak, výsledné ORP se v případě hydroxidů pouze blížilo nulovým hodnotám, zatímco při neutralizaci pomocí nZVI nabývalo značných záporných hodnot.

Srovnání neutralizací roztoků kyselin (jak modelovaných, tak laboratorní experimenty) s neutralizací reálného vzorku znečištěné vody sice nebylo tak jednoznačné, i tak se ale získané hodnoty podobají. Je nutné dodat že v reálném vzorku byla přítomna řada kontaminantů, která průběh neutralizace významně ovlivňovala a ani koncentrace síranů v reálném vzorku nebyla v porovnání s roztokem kyseliny shodná. I navzdory těmto problémům je možno říci, že množství neutralizačního činidla potřebného k neutralizaci reálné znečištěné vody přibližně odpovídá.

Pro imobilizaci kontaminantů se ze všech tří vyzkoušených činidel jeví jako nejvhodnější použití nZVI. Při jeho použití byl totiž pokles koncentrace kontaminantů téměř ve všech případech nejznatelnější, například u uranu, chromu hliníku a zinku. Problém činil pouze mangan, u kterého došlo k nárůstu.

Konkrétně lze jmenovat tyto imobilizační procesy: srážení, spolusrážení a v případě nZVI i adsorpce na povrchu nanočástic.

Možností a způsobů vhodných k dekontaminaci podzemních vod je zajisté více. Díky výsledkům získaným experimenty a modelováním při neutralizacích pomocí hydroxidu sodného, vápenatého a nanočástic nulamocného železa je možno prohlásit, že právě tyto metody se mezi ně mohou směle řadit.

Použitá literatura

- [1] VOLKA, K. A KOLEKTIV, *Analytická chemie*. Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1995., ISBN 80-7080-245-6
- [2] PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha : vydavatelství VŠCHT Praha, 1999. 568 p.
- [3] BETHKE, C.M. *Geochemical Reaction Modeling Concepts and Applications : concepts and Applications*. New York : Oxford University Press, 1996. 397 p. ISBN 0-19-509475-1.
- [4] ZEMAN, J. *Interakce vody s atmosférou a minerály : modelování stability přírodních anorganických systémů*. © Josef Zeman, 2007. 86 p.
- [5] WILKIN, R.T., McNEIL, M.S. (2003): *Laboratory Evaluation of Zero-valent Iron to Treat Water Impacted by Acid Mine Drainage*. Chemosphere. 53: 715-725
- [6] ING. MARTA HORÁKOVÁ A KOLEKTIV: *Analytika vody*, vydavatelství VŠCHT, Praha 2003
- [7] Wikipedie: <http://cs.wikipedia.org/>

Přílohy

Seznam příloh:

Příloha 1	Fotodokumentace vsádkových pokusů
Příloha 2	Fotodokumentace pokusů s VP26
Příloha 3	Výpočty
Příloha 4	Grafy poklesu ORP u vzorků H_2SO_4
Příloha 5	Grafy poklesu ORP u vzorků HCl
Příloha 6	Grafy poklesu ORP u vzorků HNO_3
Příloha 7	Grafy celého průběhu neutralizace HNO_3
Příloha 8	Kompletní výsledky analýzy VP26

CD příloha:

Na přiloženém médiu se nachází elektronická verze bakalářské práce. Také zde jsou veškeré soubory vzniklé při vyhodnocování výsledků, výpočtu různých hodnot a modelování v GWB.

Příloha 1



Příloha 2



Příloha 3

a) Výpočet molarity (molární koncentrace) a pipetovaného množství H_2SO_4 :

$$C_{mol} = \frac{c}{Mr} = \frac{21,4}{98,08} \cong 0,218 mol/l$$

$$V_{pip} = \frac{c \cdot V_{cel}}{w \cdot \rho} = \frac{21,4 \cdot 1}{0,96 \cdot 1,83} \cong 12,8 ml$$

b) Výpočet molarity (molární koncentrace) a pipetovaného množství HCl :

$$C_{mol} = \frac{c}{Mr} = \frac{15,91036}{36,46} \cong 0,436 mol/l$$

$$V_{pip} = \frac{c \cdot V_{cel}}{w \cdot \rho} = \frac{15,91036 \cdot 1}{0,35 \cdot 1,18} \cong 38,52 ml$$

c) Výpočet molarity (molární koncentrace) a pipetovaného množství HNO_3 :

$$C_{mol} = \frac{c}{Mr} = \frac{27,49621}{63,01} \cong 0,436 mol/l$$

$$V_{pip} = \frac{c \cdot V_{cel}}{w \cdot \rho} = \frac{27,49621 \cdot 1}{0,65 \cdot 1,4} \cong 30,22 ml$$

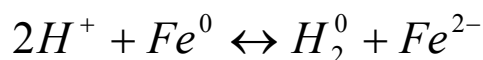
d) Výpočet hmotnosti $NaOH$ pro přípravu 10 molárního roztoku:

$$m = Mr \cdot n \cdot V = 40 \cdot 10 \cdot 1 = 400 g$$

e) Výpočet hmotnosti $Ca(OH)_2$ pro přípravu 2,5 molárního roztoku:

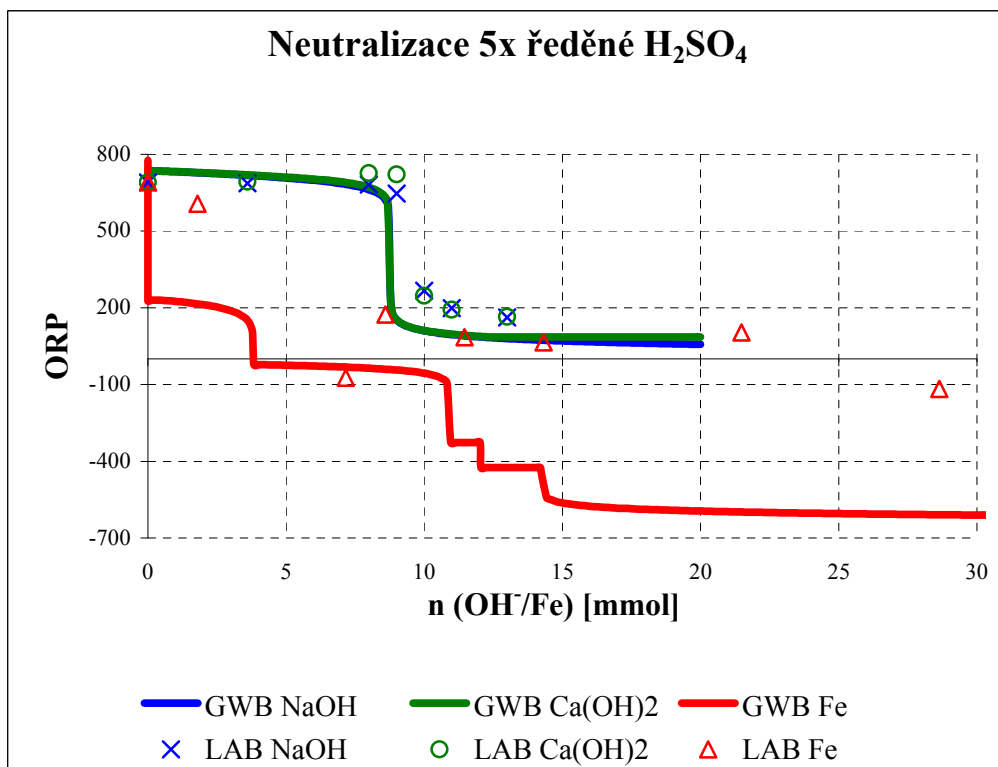
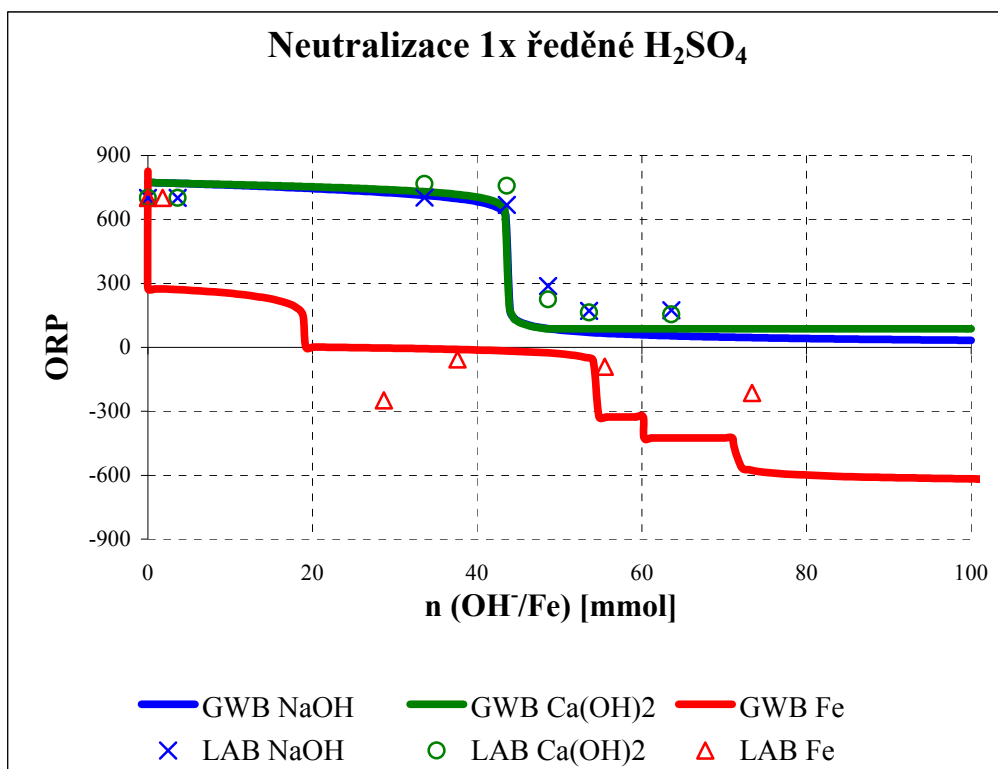
$$m = Mr \cdot n \cdot V = 74 \cdot 2,5 \cdot 1 = 185 g$$

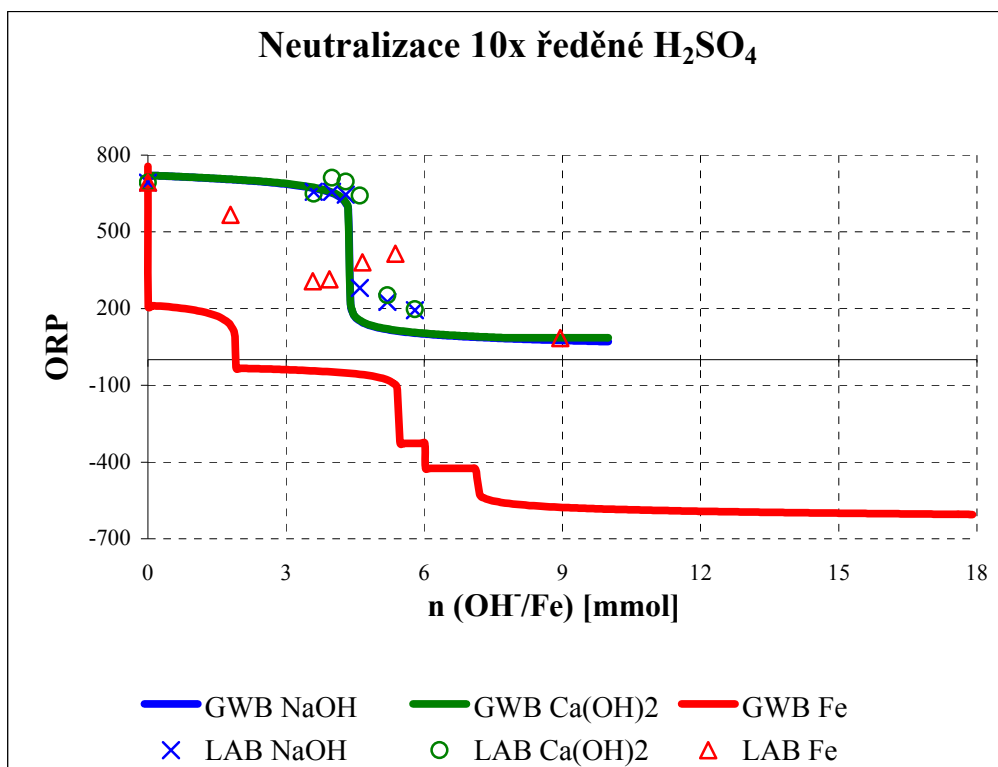
f) Výpočet objemu přidávané suspenze $nZVI$:



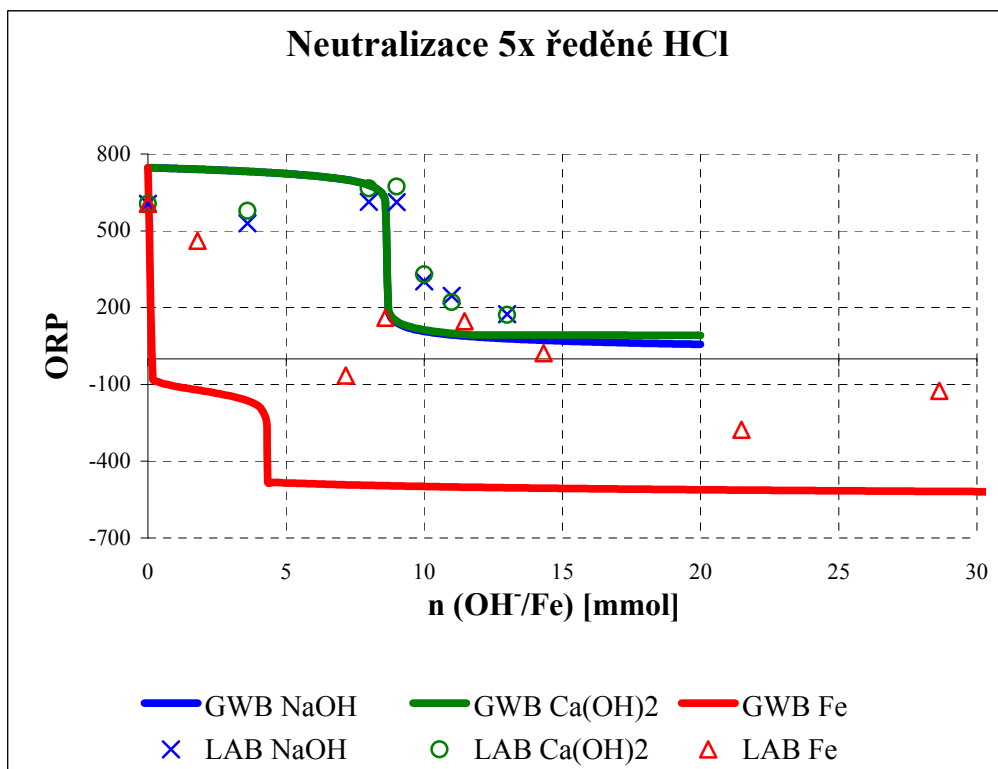
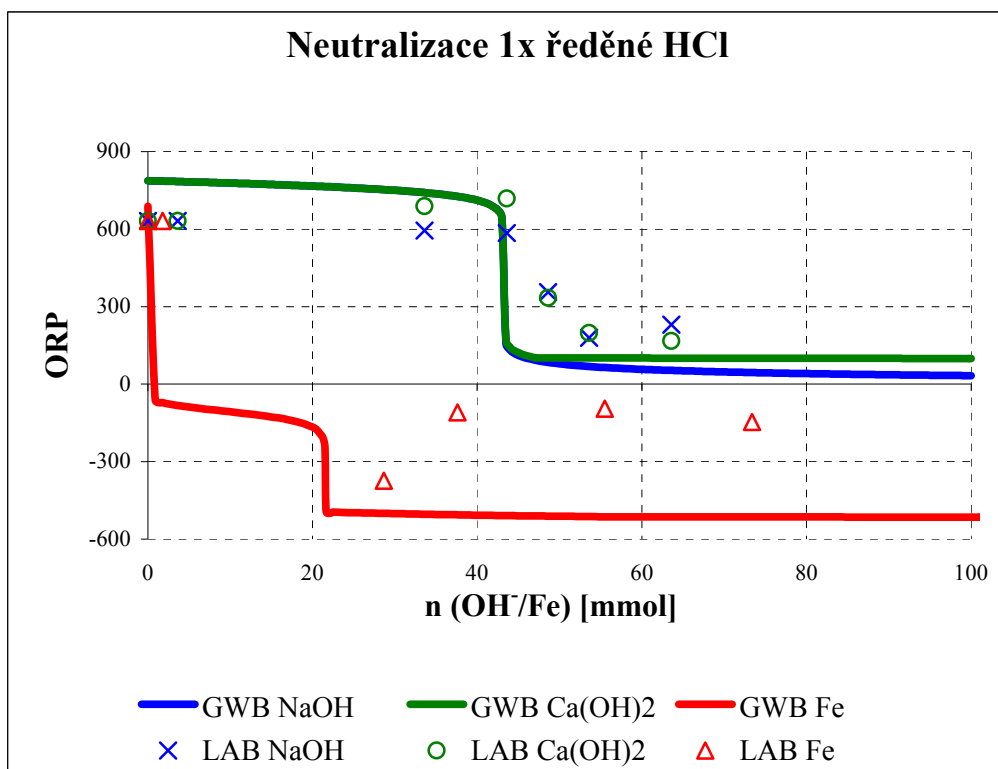
$$\begin{array}{l|l} 1000 mmol \dots\dots\dots 55,7 g & \frac{1000}{15} = \frac{55,7}{V(Fe)} \Rightarrow V(Fe) = \frac{55,7}{\frac{10000}{15}} \cdot 0,2 \cong 5 ml \\ 15 mmol \dots\dots\dots m(Fe) g & \end{array}$$

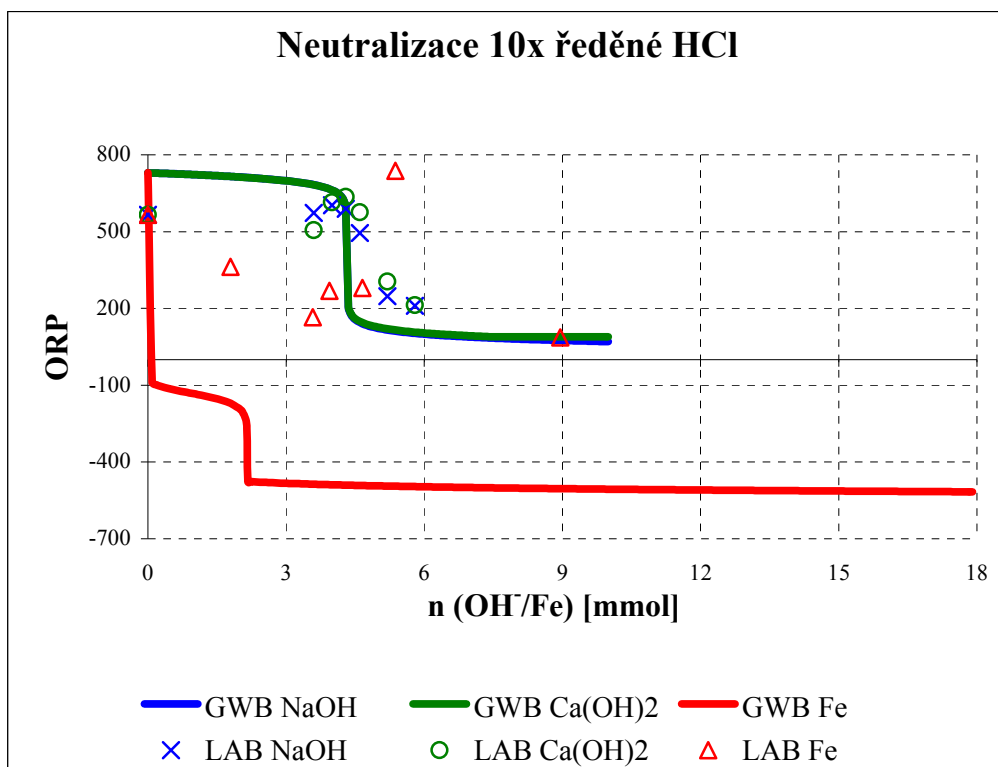
Příloha 4



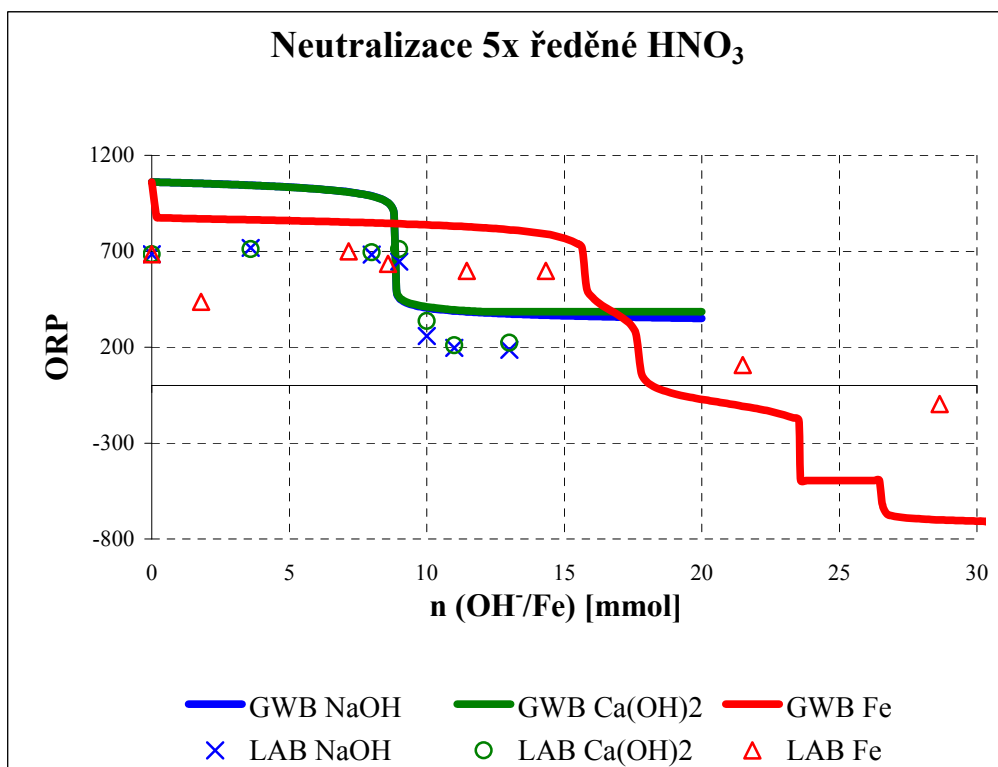
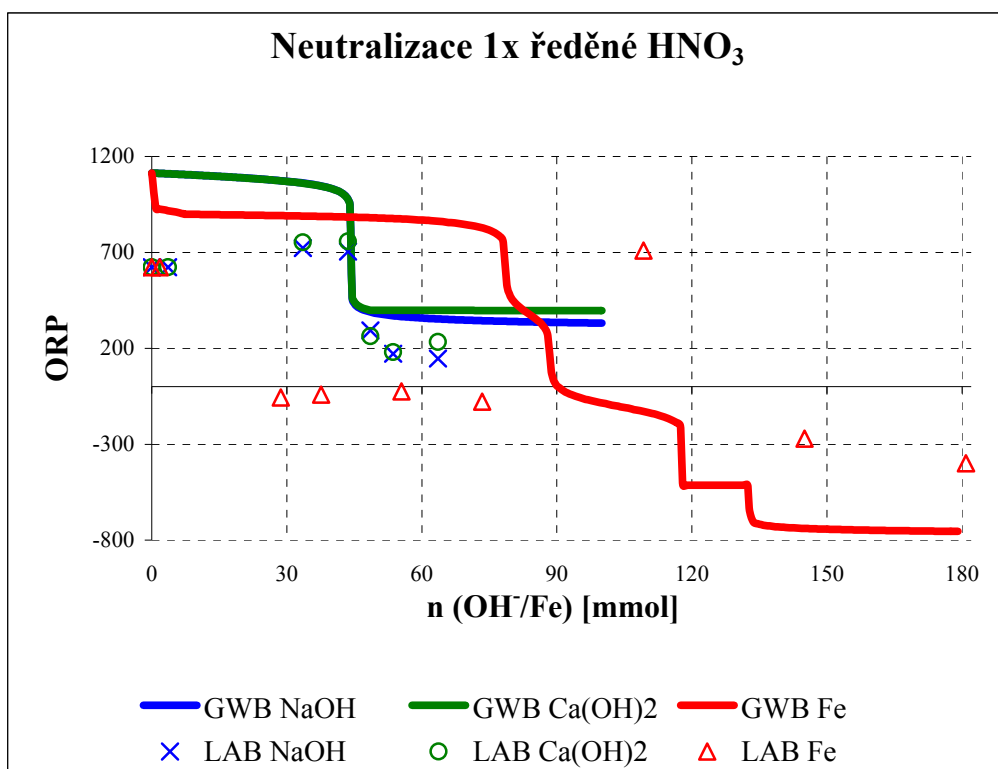


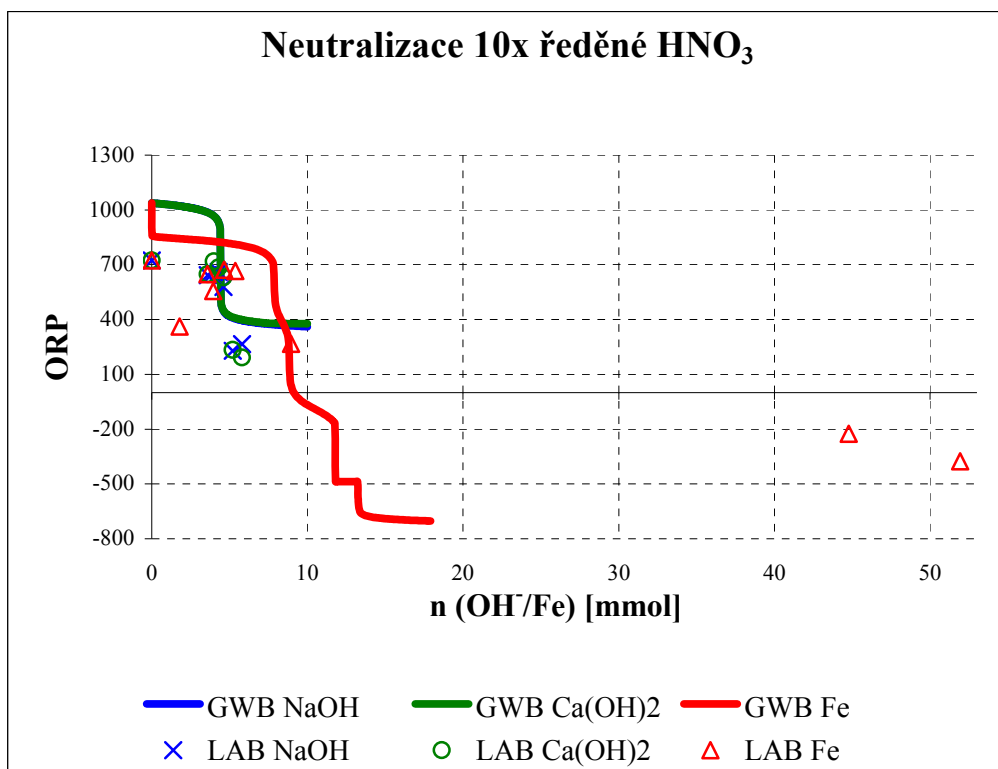
Příloha 5



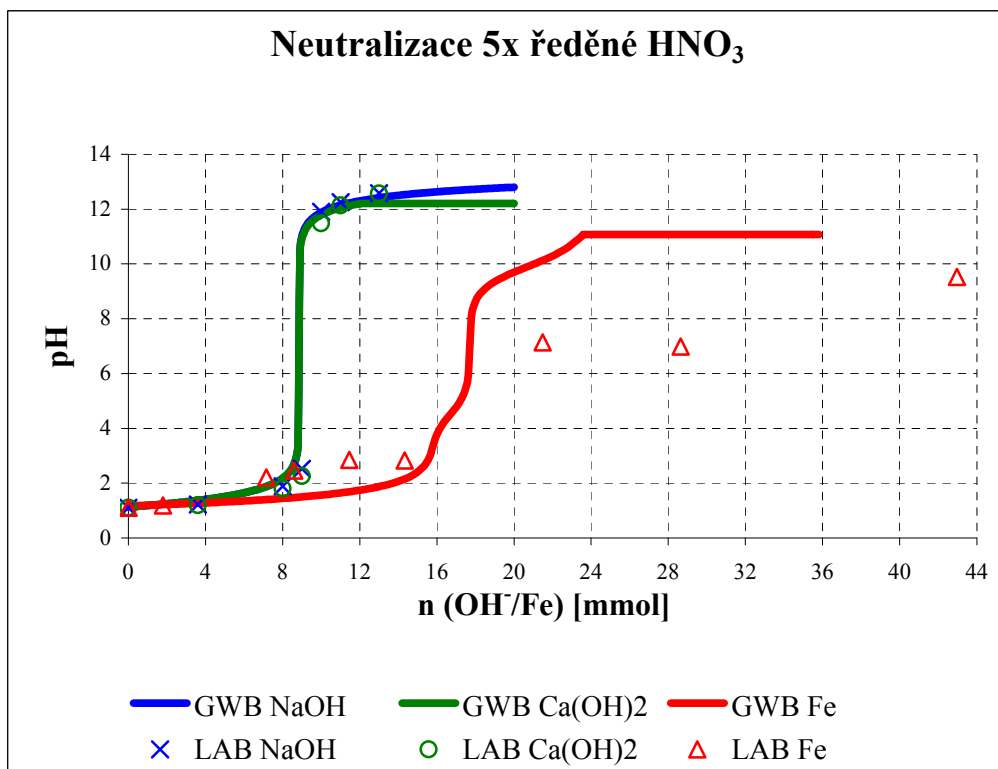
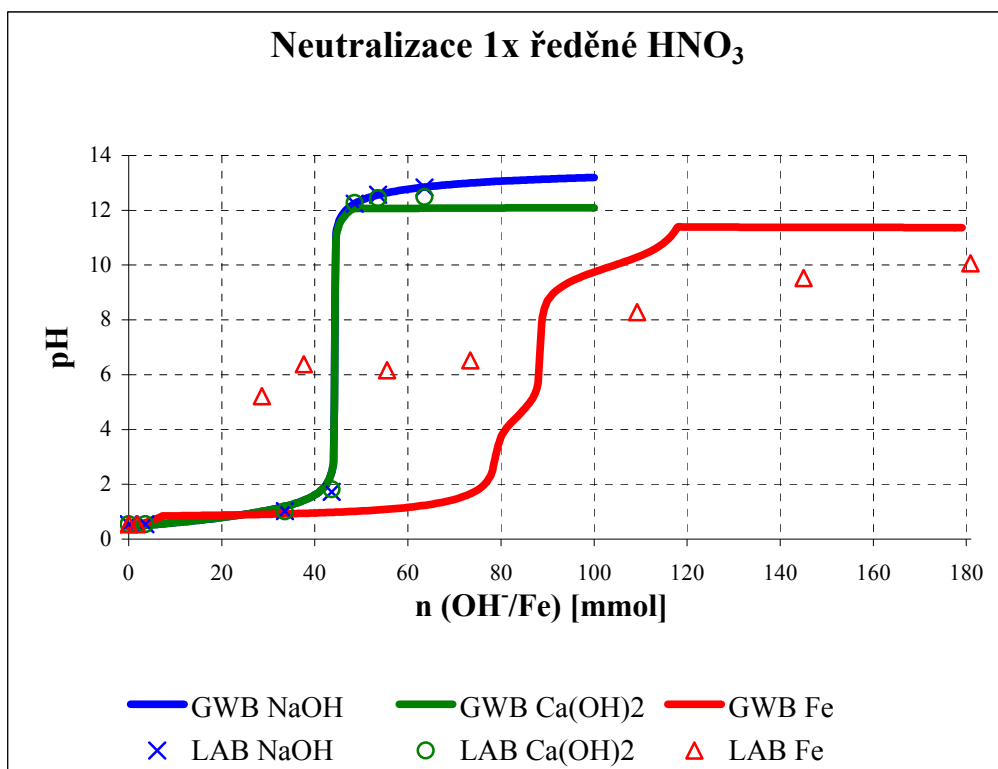


Příloha 6

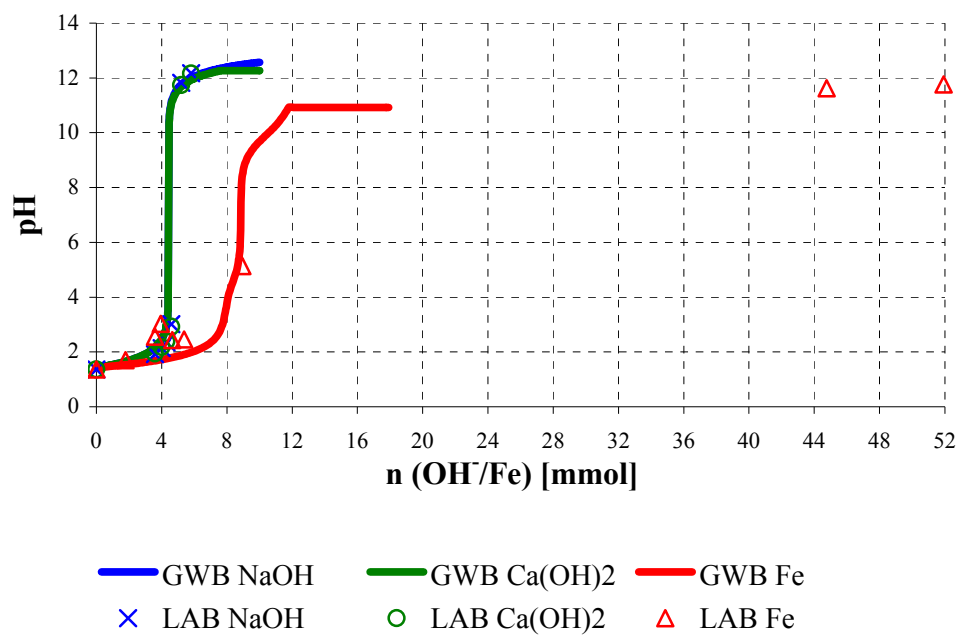




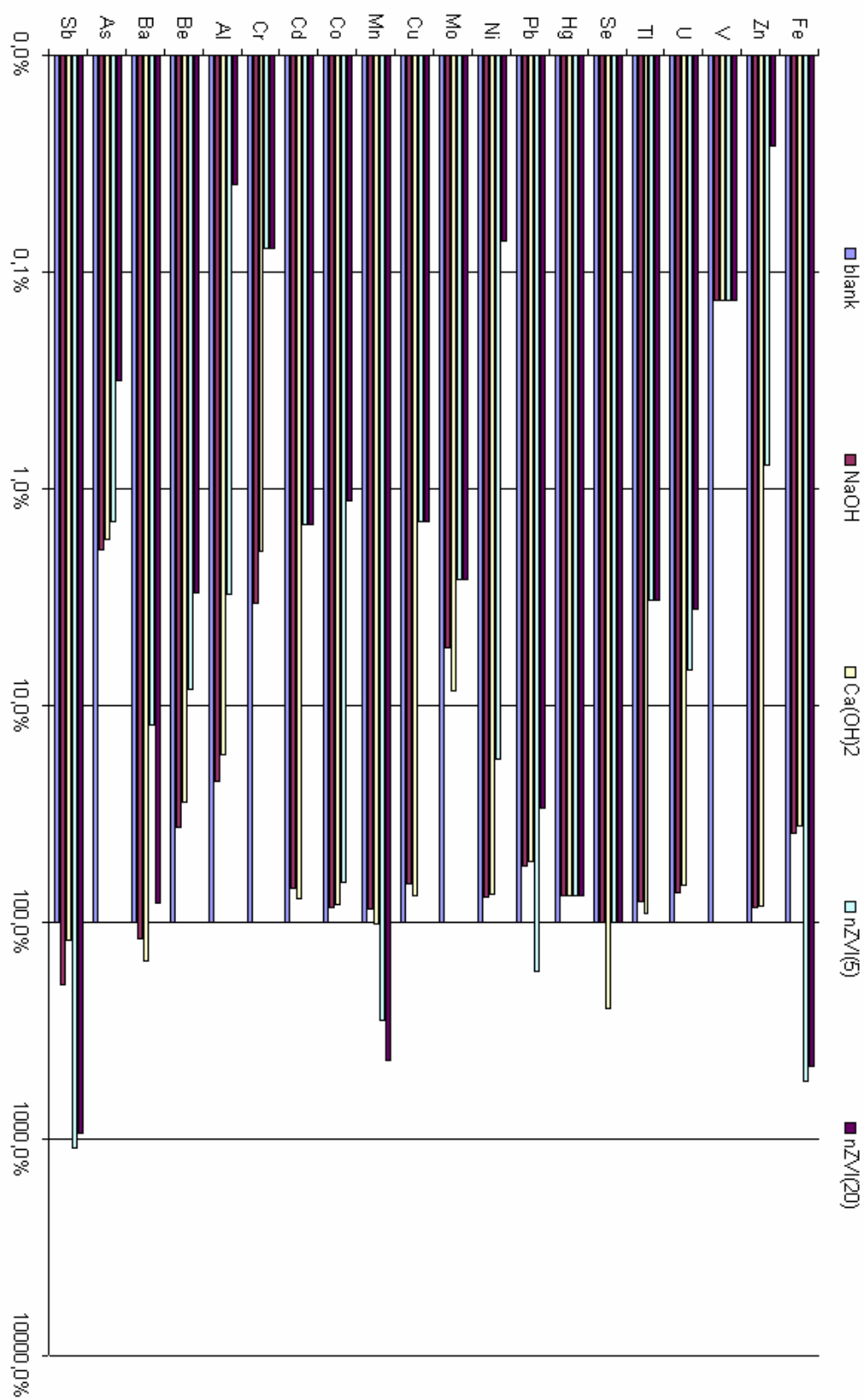
Příloha 7



Neutralizace 10x ředěné HNO_3



Příloha 8



Konaminant	Jednotka	Ch. značka	blank	NaOH	Ca(OH) ₂	Fe ⁰ (5)	Fe ⁰ (20)
Antimon	mg/l	Sb	0,0200	0,0390	0,0240	0,2200	0,1880
Arsen	mg/l	As	3,1600	0,0600	0,0540	0,0450	0,0100
Baryum	mg/l	Ba	0,0490	0,0580	0,0740	0,0060	0,0400
Berylium	mg/l	Be	0,4040	0,1480	0,1120	0,0342	0,0122
Hliník	mg/l	Al	2420,0000	537,0000	410,0000	73,8000	0,9560
Chrom	mg/l	Cr	6,4100	0,2170	0,1250	0,0050	0,0050
Kadmium	mg/l	Cd	0,2060	0,1430	0,1590	0,0030	0,0030
Kobalt	mg/l	Co	4,4700	3,8100	3,7200	2,9400	0,0510
Mangan	mg/l	Mn	8,6200	7,4300	8,7300	24,5000	37,1000
Měď	mg/l	Cu	0,7100	0,4710	0,5330	0,0100	0,0100
Molybden	mg/l	Mo	0,7610	0,0410	0,0650	0,0200	0,0200
Nikl	mg/l	Ni	11,1000	8,5300	8,2200	1,9500	0,0080
Olovo	mg/l	Pb	0,2070	0,1140	0,1080	0,3460	0,0610
Rtut'	mg/l	Hg	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Selen	mg/l	Se	0,0100	0,0100	0,0250	0,0100	0,0100
Thalium	mg/l	Tl	0,6120	0,4920	0,5530	0,0200	0,0200
Uran	mg/l	U	24,1000	17,7000	16,2000	1,6400	0,8600
Vanad	mg/l	V	7,4000	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
Zinek	mg/l	Zn	38,5000	32,9000	32,4000	0,2980	0,0100
Železo	mg/l	Fe	803,0000	310,0000	287,0000	4350,0000	3690,0000